

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-342373

(P2001-342373A)

(43) 公開日 平成13年12月14日 (2001. 12. 14)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターミナル* (参考)

C 0 9 B 67/20

C 0 9 B 67/20

F

B 4 1 J 2/01

B 4 1 M 5/00

E

B 4 1 M 5/00

C 0 9 B 67/46

A

C 0 9 B 67/46

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 40 頁)

(21) 出願番号 特願2001-64413 (P2001-64413)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(22) 出願日 平成13年3月8日 (2001. 3. 8)

(72) 発明者 矢吹 嘉治

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(31) 優先権主張番号 特願2000-93154 (P2000-93154)

(32) 優先日 平成12年3月30日 (2000. 3. 30)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(72) 発明者 野呂 正樹

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(72) 発明者 立石 桂一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

(54) 【発明の名称】 着色組成物、インクジェット用インク、インクジェット記録方法及びインクジェット記録画像の
オゾンガス褪色改良方法

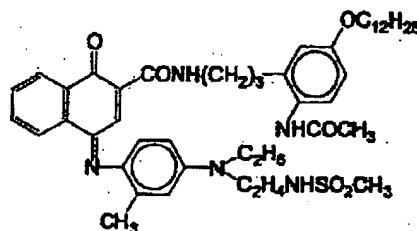
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 紙依存性がなく任意の紙への発色性・色調に優れ、取扱、臭気、安全、耐水、耐光性、環境中の活性ガス、特にオゾンに対する堅牢性等に優れ、高記録濃度・高画質を可能とし、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な着色組成物を提供する。

【解決手段】 油溶性染料会合体を含む着色組成物、好ましくは会合体を形成する油溶性染料が一般式1の化合物である着色組成物。Dは発色団を有する基、YはDに直接もしくは2個の連結基を介して結合した一般式1の化合物間の相互作用を生じさせる極性基、nは2～10の整数を表す。

D- (Y)_n (1)

具体的には、例えば下記構造式の化合物が示される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 油性染料会合体を含むことを特徴とする着色組成物。

【請求項2】 会合体を形成している油性染料が下記一般式(1)で表される化合物である請求項1に記載の着色組成物。

一般式(1)

$D-(Y)_n$

(式中、Dは発色団を有する染料部分を表し、YはDに直接もしくは2価の連結基を介して結合した、前記一般式(1)で表される化合物間の相互作用を生じさせる極性基を表し、nは2から10までのいずれかの整数を表す。)

【請求項3】 油性染料会合体が水性媒体中に分散されてなる請求項1又は2に記載の着色組成物。

【請求項4】 沸点が150℃以上であり、かつ25℃における比誘電率が3～12である高沸点有機溶媒中で会合した油性染料を水性媒体中に分散してなる染料分散物を含む請求項3に記載の着色組成物。

【請求項5】 油性染料会合体と油性ポリマーとを含有する着色微粒子が水性媒体中に分散されてなる着色微粒子分散物を含む請求項3に記載の着色組成物。

【請求項6】 着色微粒子分散物が高沸点有機溶媒を含有する請求項5に記載の着色組成物。

【請求項7】 着色微粒子が、油性ポリマー中に油性染料が分散されてなる請求項5又は6に記載の着色組成物。

【請求項8】 インク組成物に用いられる請求項1から7のいずれかに記載の着色組成物。

【請求項9】 請求項1から8のいずれかに記載の着色組成物を含むことを特徴とするインクジェット用インク。

【請求項10】 請求項9に記載のインクジェット用インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項11】 請求項9に記載のインクジェット用インクを用いてインクジェット記録を行って得られた画像の保存性を改良することを特徴とする、インクジェット記録画像のオゾンガス褪色改良方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な着色組成物、該着色組成物を含有し、サーマル、圧電、電界又は音響の各インクジェット方式に好適なインクジェット用インク、及びそれを用いたインクジェット記録方法、並びにインクジェット記録画像のオゾンガス褪色改良方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、画像記録材料としては、特にカラ

一画像を形成するための材料が主流であり、具体的には、インクジェット方式の記録材料、感熱転写方式の記録材料、電子写真方式の記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等が盛んに利用されている。また、撮影機器ではCCDなどの撮像素子において、ディスプレイではLCDやPDPにおいて、カラー画像を記録・再現するためにカラーフィルターが使用されている。これらのカラー画像記録材料やカラーフィルターでは、フルカラー画像を再現あるいは記録するために、いわゆる加法混色法や減法混色法の3原色の色素(染料や顔料)が使用されているが、好ましい色再現域を実現できる吸収特性を有し、且つさまざまな使用条件、環境条件に耐えうる堅牢な色素がないのが実状であり、改善が強く望まれている。

【0003】インクジェット記録方法は、材料費が安価であること、高速記録が可能なこと、記録時の騒音が少ないこと、更にカラー記録が容易であることから、急速に普及し、更に発展しつつある。インクジェット記録方法には、連続的に液滴を飛翔させるコンティニューアス方式と画像情報信号に応じて液滴を飛翔させるオンデマンド方式があり、その吐出方式にはピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。また、インクジェット記録用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体(溶解型)インクが用いられる。これらの中でも、製造容易性、取扱性、臭気性、安全性等の点で水性インクが有利であり、水性インクが主流となっている。

【0004】前記水性インクに水溶性染料を用いるのはインクの製造が容易、保存安定性に優れる、色調が良好で色濃度が高い、という利点がある。しかし、その一方、前記水溶性染料は、耐水性が悪く、いわゆる普通紙に印字すると滲み(ブリード)を生じて著しく印字品質が低下したり、耐光性が悪い、という問題がある。

【0005】そこで、前記問題を解決する目的で顔料や分散染料を用いた水性インクが、例えば、特開昭56-157468号、特開平4-18468号、同10-110126号、同10-195355号等の各公報において提案されている。ところが、これらの水性インクの場合、耐水性はある程度向上するものの十分とは言えず、該水性インク中の顔料や分散染料の分散物の保存安定性に欠け、インク吐出口での目詰まりを起こし易い、等の問題がある。また、これらの水性インクの場合、一般に色相が十分でなく、色調の不十分さに基づく色再現性に問題がある。

【0006】一方、特開昭58-45272号、特開平6-340835号、同7-268254号、同7-268257号、同7-268260号の各公報には、ウレタンやポリエステル分散物粒子に染料を内包させる方

法が提案されている。しかしながら、これらの場合、色調の不十分さに基づく色再現性が十分でなく、所望の濃度に染料を内包した時の染料内包ポリマー分散物の分散安定性や耐水性も必ずしも十分でない、という問題がある。

【0007】一方、このようなインクジェット記録用インクに用いられる色素に対しては、溶剤に対する溶解性あるいは分散性が良好なこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、環境中の活性ガス（NO_x、オゾン等の酸化性ガスの他SO_xなど）に対して堅牢であること、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲み難いこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、更には、安価に入手できることが要求されている。

【0008】しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす色素を捜し求めることは、極めて難しい。特に、良好な（シアン）色相を有し、光、湿度、熱に対して堅牢な色素であること、中でも多孔質の白色無機顔料粒子を含有するインク受容層を有する受像材料上に印字する際には、環境中のオゾンなどの酸化性ガスに対して堅牢であることが強く望まれている。

【0009】上記の各用途で使用する色素には、共通して次のような性質を具備している必要がある。即ち、色再現性上好ましい吸収特性を有すること、使用される環境条件下における堅牢性、例えば耐光性、耐熱性、耐湿性、オゾンなどの酸化性ガスに対する耐性、その他亜硫酸ガスなどの耐薬品堅牢性が良好であること、モル吸光係数が高いこと等である。

【0010】これまでシアン色素としては、殆どの場合、色相と光堅牢性に優れたフタロシアニン系やトリフェニルメタン系の色素が使用されているが、酸化性ガス、特にオゾンに対しては充分な堅牢性を有していないことから改良が望まれている。

【0011】インクジェット記録用インクに用いられるシアンの色素骨格としては、フタロシアニン系やトリフェニルメタン系が代表的である。これまで、耐オゾンガス性を付与したフタロシアニン系色素としては、特開平3-103484号、特開平4-39365号、特開2000-303009号等が開示されているが、いずれも色相と光堅牢性及び酸化性ガス堅牢性を両立させるには至っていないのが現状であり、シアンインクに対し、市場の要求を十分に満足する製品を提供するには至っていない。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、三原色の色素として色再現性に優れた吸収特性を有し、且つ光、熱、湿度および環境中の活性ガスに対して十分な堅牢性を有する油性染料会合体を含む着色組成物を提供することを目的とする。ま

た、色相と堅牢性に優れた着色画像や着色材料を与える、インクジェットなどの印刷用のインク、感熱記録材料におけるインクシート、電子写真用のカラートナー、LCDやPDPなどのディスプレイやCCDなどの撮像素子で用いられるカラーフィルターなどの各種画像形成用の着色組成物を提供することを目的とする。更に、該油性染料会合体の使用により、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調（良好な色相）に優れ、取扱性、臭気性、安全性、耐水性、耐光性、環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対する堅牢性等に優れ、高記録濃度・高画質を可能とし、筆記用油性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な着色組成物、前記着色組成物を含み、サーマル、圧電、電界又は音響インクジェット方式に好適であり、ノズル等を用いて印字等を行った際、該ノズル先端で目詰まりを起こすことがなく、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調（良好な色相）に優れ、かつ耐水性、耐光性、環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対する堅牢性に優れたインクジェット用インク、及び、該インクジェット用インクを用い、高品質の記録が可能なインクジェット記録方法、並びにインクジェット記録画像のオゾンガス褪色改良方法を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、良好な色相と光堅牢性及びガス堅牢性（特に、オゾンガス）の高い染料誘導体を詳細に検討したところ、従来知られていない特定の色素構造を有する油性染料会合体の使用により、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

<1> 油性染料会合体を含むことを特徴とする着色組成物である。

<2> 会合体を形成している油性染料が下記一般式（1）で表される化合物である<1>に記載の着色組成物である。

一般式（1）

$D-(Y)_n$

式中、Dは発色団を有する染料部分を表し、YはDに直接もしくは2価の連結基を介して結合した、前記一般式（1）で表される化合物間に分子間相互作用を生じさせる極性基を表し、nは2から10までの整数を表す。

【0014】<3> 油性染料会合体が水性媒体中に分散されてなる<1>又は<2>に記載の着色組成物である。

<4> 沸点が150℃以上であり、かつ25℃における比誘電率が3～12である高沸点有機溶媒中で会合した油性染料を水性媒体中に分散してなる染料分散物を含む<3>に記載の着色組成物である。

<5> 油性染料会合体と油性ポリマーとを含有す

る着色微粒子が水性媒体中に分散されてなる着色微粒子分散物を含む<3>に記載の着色組成物である。

<6> 着色微粒子分散物が高沸点有機溶媒を含有する<5>に記載の着色組成物である。

<7> 着色微粒子が、油性ポリマー中に油性染料が分散されてなる<5>又は<6>に記載の着色組成物である。

【0015】<8> インク組成物に用いられる<1>から<7>のいずれかに記載の着色組成物である。

<9> <1>から<8>のいずれかに記載の着色組成物を含むことを特徴とするインクジェット用インクである。

<10> <9>に記載のインクジェット用インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法である。

<11> 前記<9>に記載のインクジェット用インクを用いてインクジェット記録を行って得られた画像の保存性を改良することを特徴とする、インクジェット記録画像のオゾンガス褪色改良方法である。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の着色組成物、インクジェット用インク、インクジェット記録方法及びインクジェット記録画像のオゾンガス褪色改良方法について説明する。

【0017】〔着色組成物〕本発明の着色組成物は、油性染料会合体を含有してなり、該油性染料が水系媒体中に分散されてなる。前記水性媒体としては、少なくとも水を含有していればよく、具体的には、水、又は、水と水混和性有機溶剤との混合物に、必要に応じて、界面活性剤、乾燥防止剤（湿潤剤）、安定剤、防腐剤等の添加剤を添加したものが好適に挙げられる。

【0018】本発明における油性染料会合体とは、2分子以上の染料分子が会合体を形成したものをいう。前記会合体は、単分子よりも光や熱に対する安定性が著しく向上している。また、会合体を形成することで吸収スペクトルの裾切れが著しく良好化している。尚、油性染料が会合しているか否かは、例えば Wright, J. D. 著（江口太郎訳）「分子結晶」（化学同人）で説明されているように、吸収スペクトルにおける吸収極大（ λ_{\max} ）のシフトから容易に判断することができ、一般的には、長波側にシフトするJ会合体、短波側にシフトするH会合体の2つに分類される。本発明においては、J会合体およびH会合体のいずれも利用できる。

【0019】（油性染料）前記油性染料としては、油性ポリマー及び／又は水非混和性有機溶媒などの有機媒体中で会合体を形成できるものであればどのようなものでも用いることができる。本発明者らの検討結果によれば、油性染料会合体は、油性染料と有機媒体との適切な組み合わせにより種々調製することができるが、油性染料としては、前記一般式（1）で表される

化合物を用いるのが好ましい。

【0020】前記一般式（1）中、YはDに直接もしくは2価の連結基を介して結合した、前記一般式（1）で表される化合物間の相互作用を生じさせる極性基を表す。前記極性基としては、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CONHR}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHR}$ 、 $-\text{NHCONHR}$ 、 $-\text{OCONHR}$ 、 $-\text{NHCOR}$ 、 $-\text{NH}\text{SO}_2\text{R}$ 、 $-\text{NHCOOR}$ 、 $-\text{CONHCOR}$ 、 $-\text{CONH}\text{SO}_2\text{R}$ 等の水素結合性プロトンをもつ官能基、または $-\text{CN}$ 等が好ましい例として挙げられる。Rは水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基であり、それらはさらに置換基を有していてもよい。

【0021】前記2価の連結基としては、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、2価のヘテロ環残基、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{N}(\text{R})-$ （R：アルキル基又はアリーレン基） $-\text{O}-$ 及びこれらの2価の連結基を組み合わせ形成される2価の連結基等が挙げられる。

【0022】nは2から10までのいずれかの整数を表す。nは好ましくは2から8までのいずれかの整数であり、特に好ましいのは3から6までのいずれかの整数である。

【0023】前記一般式（1）中、Dは発色団を有する染料部分を表し、より具体的には、発色団や、その他の相互作用を持たない置換基を有する染料部分を表す。Dがイエロー染料部分である場合、該イエロー染料としては、例えばカップリング成分（以降カプラー成分と呼ぶ）としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロンやピリドン等のようなヘテロ環類、開鎖型活性メチレン化合物類、などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカプラー成分として開鎖型活性メチレン化合物類などを有するアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチンオキシノール染料等のようなメチン染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。

【0024】Dがマゼンタ染料部分である場合、該マゼンタ染料としては、例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカプラー成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類などを有するアゾメチン染料；例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、シアニン染料、オキシノール染料などのようなメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料などのようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環染料等を挙げるこ

とができる。

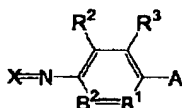
【0025】Dがシアン染料部分である場合、該シアン染料としては、例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、ピロロトリアゾール、ピロロピラゾール、ピラゾロキナゾロンのようなヘテロ環類などを有するアゾメチン染料；シアニン染料、オキソノール染料、メロシアニン染料などのようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサントン染料などのようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；インジゴ・チオインジゴ染料などを挙げることができる。

【0026】前記した各染料は、発色団（クロモフォア）の一部が解離して初めてイエロー、マゼンタ、シアンの各色を呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってよい。

【0027】中でも、写真材料において酸化によりカプラー及び現像主薬から生成する染料が有効であり、該染料は下記一般式（2）で表される。

【0028】一般式（2）

【化1】



【0029】前記一般式（2）中、Xはカプラーの残基、Aは $-NR^4R^5$ またはヒドロキシ基を表わし、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表わす。Aは $-NR^4R^5$ であることが好ましい。 R^4 および R^5 はそれぞれ独立に水素原子または脂肪族基であることが好ましく、水素原子、アルキル基または置換アルキル基であることがさらに好ましく、水素原子、炭素原子数が1～18のアルキル基または炭素原子数が1～18の置換アルキル基であることが最も好ましい。

【0030】前記一般式（2）中、 B^1 は $=C(R^6)-$ または $=N-$ を表わし、 B^2 は $-C(R^7)=$ または $-N=$ を表わす。 B^1 および B^2 が同時には $-N=$ とならない場合が好ましく、 B^1 が $=C(R^6)-$ 、 B^2 が $-C(R^7)=$ となる場合がさらに好ましい。この場合、前記一般式（2）において、 R^2 、 R^3 、 R^6 および R^7 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{61}$ 、 $-SR^{62}$ 、 $-COR^{63}$ 、 $-OCOR^{64}$ 、 $-NR^{65}R^{66}$ 、 $-CONR^{67}$ 、 $-R^{68}$ 、 $-SO_2R^{69}$ 、 $-SO_2NR^{60}R^{61}$ 、 $-NR^{62}CO$

$NR^{63}R^{64}$ 、 $-NR^{65}CO_2R^{66}$ 、 $-COR^{67}$ 、 $-NR^{68}COR^{69}$ または $-NR^{70}SO_2R^{71}$ を表し、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 、 R^{68} 、 R^{69} 、 R^{70} および R^{71} はそれぞれ独立に、水素原子、脂肪族基または芳香族基を表す。

【0031】 R^2 および R^7 はそれぞれ独立に上記のうち水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、 $-OR^{61}$ 、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 、 $-NR^{65}CO_2R^{66}$ 、 $-NR^{66}CO$ 、 R^{69} または $-NR^{70}SO_2R^{71}$ であることが好ましく、水素原子、フッ素原子、塩素原子、アルキル基、置換アルキル基、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ または $-NR^{68}CO$ 、 R^{69} であることがさらに好ましく、水素原子、塩素原子、炭素原子数1～10のアルキル基または炭素原子数1～10の置換アルキル基であることがさらに好ましく、水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基、炭素原子数1～4の置換アルキル基であることが最も好ましい。

【0032】 R^3 および R^6 は、それぞれ独立に上記のうち水素原子、ハロゲン原子または脂肪族基であることが好ましく、水素原子、フッ素原子、塩素原子、アルキル基または置換アルキル基であることがさらに好ましく、水素原子、塩素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10の置換アルキル基であることがさらに好ましく、水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基、炭素原子数1～4の置換アルキル基であることが最も好ましい。

【0033】 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 または R^6 と R^7 は互いに結合して環を形成してもよい。環を形成する組み合わせは R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 または R^5 と R^6 であることが好ましい。 R^2 と R^3 または R^6 と R^7 が互いに結合して形成する環は、5員環または6員環であることが好ましい。環は芳香族環（例、ベンゼン環）または不飽和複素環（例、ピリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、ピリミジン環、ピロール環、フラン環）であることが好ましい。 R^3 と R^4 または R^6 と R^7 が互いに結合して形成する環は、5員環または6員環であることが好ましい。環の例にはテトラヒドロキノリン環およびジヒドロインドール環が含まれる。 R^4 と R^6 が互いに結合して形成する環は5員環または6員環であることが好ましい。環の例にはピロリジン環、ピペリジン環およびモルホリン環が含まれる。

【0034】本明細書において、脂肪族基はアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基および置換アラルキル基を意味する。アルキル基は分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。アルキル基の炭素原子数は1～20であることが好ましく、1～18であることがさらに好ましい。置換アルキル基のアルキル部分は、上記アルキル基と同様である。アル

ケニル基は分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。アルケニル基の炭素原子数は2~20であることが好ましく、2~18であることがさらに好ましい。置換アルケニル基のアルケニル部分は、上記アルケニル基と同様である。アルキニル基は分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。アルキニル基の炭素原子数は2~20であることが好ましく、2~18であることがさらに好ましい。置換アルキニル基のアルキニル部分は、上記アルキニル基と同様であるアルキル基および置換アルキル基のアルキル部分は、上記アルキル基と同様である。アラルキル基および置換アラルキル基のアリール部分は下記アリール基と同様である。置換アルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基および置換アラルキル基のアルキル部分の置換基の例には、ハロゲン原子、シアノ、ニトロ、複素環基、 $-OR^{111}$ 、 $-SR^{112}$ 、 $-CO_2R^{113}$ 、 $-NR^{114}R^{115}$ 、 $-CONR^{116}R^{117}$ 、 $-SO_2R^{118}$ および $-SO_2NR^{119}R^{120}$ が含まれる。 R^{111} 、 R^{112} 、 R^{113} 、 R^{114} 、 R^{115} 、 R^{116} 、 R^{117} 、 R^{118} 、 R^{119} および R^{120} はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族基または芳香族基である。置換アラルキル基のアリール部分の置換基の例は、下記置換アリール基の置換基の例と同様である。

【0035】本明細書において、芳香族基はアリール基および置換アリール基を意味する。アリール基は、フェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。置換アリール基のアリール部分は、上記アリール基と同様である。置換アリール基の置換基の例にはハロゲン原子、シアノ、ニトロ、脂肪族基、複素環基、 $-OR^{121}$ 、 $-SR^{122}$ 、 $-CO_2R^{123}$ 、 $-NR^{124}R^{125}$ 、 $-CONR^{126}R^{127}$ 、 $-SO_2R^{128}$ および $-SO_2NR^{129}R^{130}$ が含まれる。 R^{121} 、 R^{122} 、 R^{123} 、 R^{124} 、 R^{125} 、 R^{126} 、 R^{127} 、 R^{128} 、 R^{129} および R^{130} はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族基または芳香族基である。

【0036】本明細書において、複素環基は5員または6員の飽和または不飽和複素環を含むことが好ましい。複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。複素環のヘテロ原子の例にはB、N、O、S、SeおよびTeが含まれる。ヘテロ原子としてはN、OおよびSが好ましい。複素環は、炭素原子が遊離の原子価(一価)を有する(複素環基は炭素原子において結合する)ことが好ましい。飽和複素環の例には、ピロリジン環、モルホリン環、2-ボラー1,3-ジオキサラン環および1,3-チアゾリジン環が含まれる。不飽和複素環の例には、イミダゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンゾセレナゾール環、ピリジン環、ピリミジン環およびキノリン環が含まれる。複素環基は置換基を有していてもよい。置換基の例にはハロゲン原子、シアノ、ニトロ、脂肪族基、芳香族基、複素環

基、 $-OR^{131}$ 、 $-SR^{132}$ 、 $-CO_2R^{133}$ 、 $-NR^{134}R^{135}$ 、 $-CONR^{136}R^{137}$ 、 $-SO_2R^{138}$ および $-SO_2NR^{139}R^{140}$ が含まれる。 R^{131} 、 R^{132} 、 R^{133} 、 R^{134} 、 R^{135} 、 R^{136} 、 R^{137} 、 R^{138} 、 R^{139} および R^{140} はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族基または芳香族基である。

【0037】前記一般式(2)中、Xで表されるカプラーの残基としては、以下のカプラーの残基が好ましい。イエローカプラーとしては、米国特許3,933,501号、同4,022,620号、同4,326,024号、同4,401,752号、同4,248,961号、特公昭58-10739号、英国特許1,425,020号、同1,476,760号、米国特許3,973,968号、同4,314,023号、同4,511,649号、欧州特許249,473A号、同502,424A号の式(1)、(2)で表わされるカプラー、同513,496A号の式(1)、(2)で表わされるカプラー(特に18頁のY-28)、同568,037A号のクレーム1の式(1)で表わされるカプラー、米国特許5,066,576号のカラム1の45~55行の一般式(1)で表わされるカプラー、特開平4-274425号の段落0008の一般式(1)で表わされるカプラー、欧州特許498,381A1号の40頁のクレーム1に記載のカプラー(特に18頁のD-35)、同447,969A1号の4頁の式(Y)で表わされるカプラー(特に、Y-1(17頁)、Y-54(41頁))、米国特許4,476,219号のカラム7の36~58行の式(2)~(IV)で表わされるカプラー(特にII-17,19(カラム17)、II-24(カラム19))等が好ましい。

【0038】マゼンタカプラーとしては、米国特許3,061,432号、同3,725,067号、同4,310,619号、同4,351,897号、欧州特許73,636号、米国特許3,061,432号、同3,725,067号、リサーチ・ディスクロージャーNo.24220(1984年6月)、同No.24230(1984年6月)、特開昭60-33552号、同60-43659号、同61-72238号、同60-35730号、同55-118034号、同60-185951号、米国特許4,500,630号、同4,540,654号、同4,556,630号、国際公開W088/04795号、特開平3-39737号(L-57(11頁右下)、L-68(12頁右下)、L-77(13頁右下)、欧州特許456,257号の[A-4]-63(134頁)、[A-4]-73,-75(139頁)、同486,965号のM-4,-6(26頁)、M-7(27頁)、同571,959A号のM-45(19頁)、特開平5-204106号の(M-1)(6頁)、同4-362631号の段落0237のM-22等が好ましい。

【0039】シアンカプラーとしては、米国特許4,052,212号、同4,146,396号、同4,228,233号、同4,296,200号、同4,146,396号、同4,609,619号、同4,775,616号、同4,849,328号、同5,008,180号、同5,045,442号、同5,183,729号、欧州特許73,636号、特開平4-204843のCX-1,3,4,5,11,12,14,15(14~16頁);特開平4-43345のC-7,10(35頁),34,35(37頁)、(I-1)、(I-17)(42~43頁);特開平6-67385の請求項1の一般式(Ia)または(Ib)で表わされるカプラーが好ましい。

【0040】その他、特開昭62-215272号(91頁)、特開平2-33144号(3頁、30頁)公報、

およびEP 355,660A(4頁, 5頁, 45頁, 47頁)明細書に記載のカプラーも有用である。

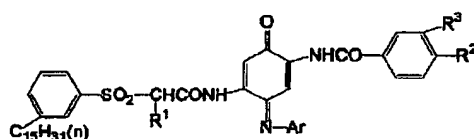
【0041】会合性を示す油溶性染料の具体例としては、米国特許5,670,302号 同5,686,235号、同5,962,198号、欧州特許825489A1号、特開平10-97039号、日本特許公報第2727374号、同2717878号などに記載されているカラー写真用カプラーとパラフェニレンジアミン系化合物との酸化カップリング反応より*

*形成されるアゾメチン染料を挙げることができ、本発明に利用可能である。

【0042】以下に、特に好ましい会合性を示す油溶性染料の具体例(例示化合物D-1~57)を示すが、本発明に用いられる油溶性染料は、これらに限定されるものではない。

【0043】

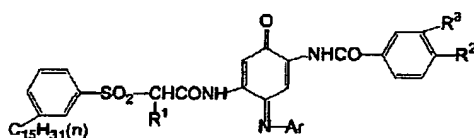
【化2】



	Ar	R ¹	R ²	R ³
D-1		-H	-H	-H
D-2		-H	-H	-H
D-3		-H	-H	-H
D-4		-H	-H	-H
D-5		-H	-CN	-H

【0044】

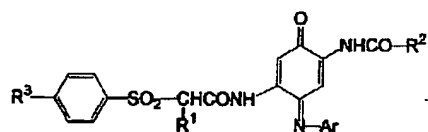
※ ※【化3】



	Ar	R ¹	R ²	R ³
D-6		-H	-CONH2	-H
D-7		-CH3	-H	-NHCOC4H9(n)
D-8		-C2H5	-H	-H
D-9		-C2H5	-CONHC6H13(n)	-H
D-10		-C2H5	-Cl	-Cl

【0045】

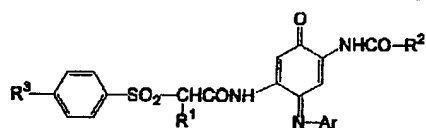
50 【化4】



	Ar	R ¹	R ²	R ³
D-11		-C ₂ H ₅		-C ₁₂ H ₂₅ (n)
D-12		-C ₂ H ₅		-C ₁₂ H ₂₅ (n)
D-13		-C ₂ H ₅	-C ₈ H ₁₇ (n)	-C ₁₂ H ₂₅ (n)
D-14		-C ₃ F ₇ (n)		-C ₁₈ H ₃₇ (n)
D-15		-CH ₃		-OC ₁₂ H ₂₅ (n)

【0046】

* * 【化5】



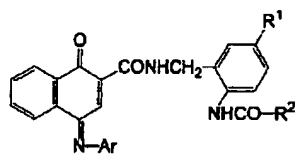
	Ar	R ¹	R ²	R ³
D-16		-C ₂ H ₅	-C ₃ F ₇ (n)	-C ₁₂ H ₂₅ (n)
D-17		-C ₂ H ₅		-OC ₁₂ H ₂₅ (n)
D-18		-CH ₃		-CO ₂ C ₁₀ H ₂₁ (n)
D-19		-C ₂ H ₅		-OC ₁₂ H ₂₅ (n)
D-20		-C ₂ H ₅		-C ₈ H ₁₇ (t)

【0047】

【化6】

15

16

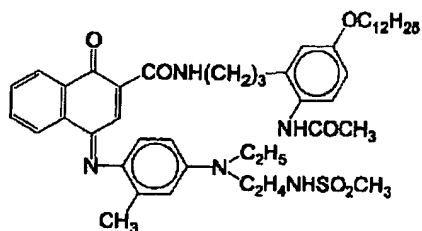


	Ar	R ¹	R ²
D-21		-OC ₁₂ H ₂₅ (n)	-CH ₃
D-22		-OC ₁₂ H ₂₅ (n)	-C ₂ H ₅
D-23		-OC ₁₂ H ₂₅ (n)	-CH ₂ Cl
D-24		 -OCH ₂ CHC ₈ H ₁₇ (n)	-CH ₂ Cl
D-25		-OC ₁₂ H ₂₅	-OCH ₃

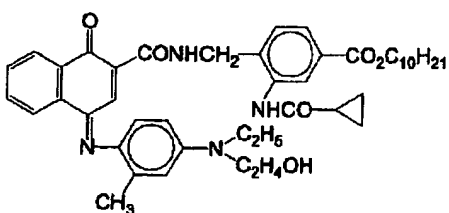
【0048】

【化7】

D-26

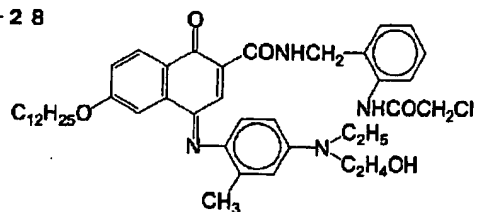


D-27



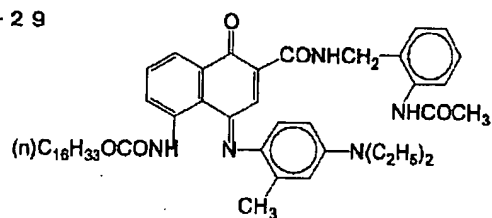
30

D-28



40

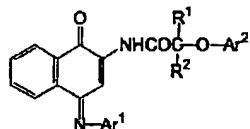
D-29



50

17

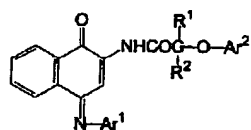
18



	Ar ¹	Ar ²	R ¹	R ²
D-30			-H	-C ₂ H ₅
D-31			-H	-C ₂ H ₅
D-32			-CH ₃	-CH ₃
D-33			-H	-C ₁₂ H ₂₅ (n)
D-34			-H	-C ₁₂ H ₂₅ (n)

【0050】

* * 【化9】



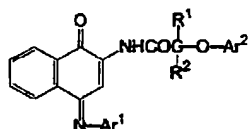
	Ar ¹	Ar ²	R ¹	R ²
D-35			-H	-C ₁₂ H ₂₅ (n)
D-36			-CH ₃	-CH ₃
D-37			-H	-C ₁₂ H ₂₅ (n)
D-38			-CH ₃	-CH ₃
D-39			-H	-C ₁₂ H ₂₅ (n)

【0051】

【化10】

19

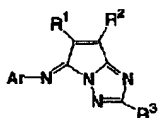
20



	Ar ¹	Ar ²	R ¹	R ²
D-40			-H	-C4H9(n)

【0052】

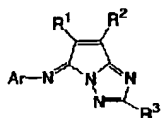
* * 【化11】



	Ar	R ¹	R ²	R ³
D-41		-CN		
D-42		-CO2CH3	-CN	
D-43		-CN		

【0053】

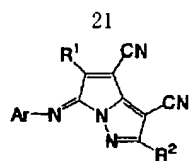
※ ※ 【化12】



	Ar	R ¹	R ²	R ³
D-44		-CN		
D-45		-CN		
D-46		-CN		-C4H9(t)

【0054】

【化13】

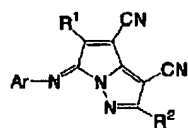


22

	Ar	R ¹	R ²
D-47		-CF ₃	
D-48		-CF ₃	
D-49		-CF ₃	

【0055】

* * 【化14】

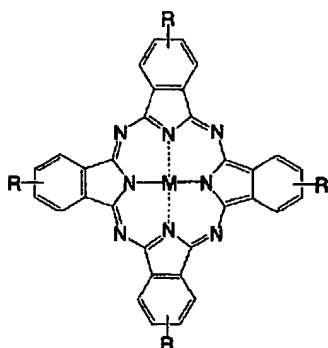


	Ar	R ¹	R ²
D-50		-CF ₃	
D-51		-CF ₃	
D-52			

【0056】

【化15】

23



24

	M	R
D-53	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{n})$
D-54	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_2-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$
D-55	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9(\text{n})$
D-56	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9(\text{n})$
D-57	Ni	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{n})$

【0057】本発明に用いられ得る会合性を示す油性染料は、第0041欄に列挙した各公報に記載の方法により合成できる。前記油性染料会合体は、油性染料を低沸点の有機溶媒、例えば、酢酸エチル、アセトン、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトニトリル等に溶解した溶液に、会合体を形成し得る高沸点有機溶媒を添加し、水に分散する前にあるいは水に分散後に低沸点有機溶媒を加熱及び／又は減圧下で除去すること、又は、水混和性有機溶媒、例えば、アセトン、エタノール、イソプロピルアルコール、DMF、NMP、DMSO、アセトニトリルに溶解した溶液に、会合体を形成し得る疎水性有機媒体を添加し、水と混合させて水混和性有機溶媒を水層へ除去することによって形成することができる。また、媒体中に非極性有機溶剤、例えば、ヘキサン、トルエン、流動パラフィン等を添加して、前記油性染料の会合体形成を促進してもよい。

【0058】本発明の着色組成物は、着色微粒子分散物を含む態様又は染料分散物を含む態様が好ましい。

【0059】(着色微粒子分散物)前記着色微粒子分散物は、前記油性染料会合体と油性ポリマーとを含有する着色微粒子を前記水性媒体に分散してなる。

【0060】前記油性ポリマーとしては、特に制限はなく従来公知のものを適宜選択することができ、例えば、ビニルポリマー、縮合系ポリマー(ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリカーボネート)などが挙げられる。

【0061】前記油性ポリマーとしては、水不溶性型、水分散(自己乳化)型、水溶性型のいずれであってもよいが、着色微粒子の製造容易性、分散安定性等の点で水分散型のものが好ましい。

【0062】前記水分散型のポリマーとしては、イオン性ポリマー、非イオン性分散性基含有型ポリマー、これ

らの混合型ポリマー、のいずれであってもよい。

【0063】前記イオン性ポリマーとしては、三級アミノ基、四級アンモニウム基等のカチオン性基を有するポリマーや、カルボン酸、スルホン酸等のアニオン性基を含有するポリマーが挙げられる。前記非イオン性分散性基含有型ポリマーとしては、ポリエチレンオキシ基等の非イオン性分散性基を含有するポリマーが挙げられる。これらの中でも、着色微粒子の分散安定性の点で、アニオン性基を含有するイオン性ポリマー、非イオン性分散性基含有型ポリマー、これらの混合型ポリマーが好ましい。

【0064】前記ビニルポリマーを形成するモノマーとしては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類(エステル基としては、置換基を有していてもよいアルキル基及びアリール基のエステル基であり、アルキル基、アリール基としては、例えば、メチル、エチル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ヘキシル、2-エチルヘキシル、*tert*-オクチル、2-クロロエチル、シアノエチル、2-アセトキシエチル、テトラヒドロフルフリル、5-ヒドロキシペンチル、シクロヘキシル、アダマンチル、ノルボルニル、ベンジル、ヒドロキシエチル、3-メトキシブチル、2-(2-メトキシエトキシ)エチル、1,1,2,2-テトラフルオロエチル、パーフルオロデシル、フェニル、2,4,5-トリメチルフェニル、4-クロロフェニル等)、ビニルエステル類、などが挙げられる。

【0065】前記ビニルエステル類としては、例えば、脂肪族カルボン酸ビニルエステル(具体的には、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルカプロエート、ビニルクロロアセテート等)、芳香族カルボン酸ビニルエステル(具体的には、安息香酸ビニル、4-メチル安息香

酸ビニル、サリチル酸ビニル等)、などが挙げられ、これらは置換基を有していてもよい。

【0066】前記ビニルポリマーを形成する他のモノマーとしては、例えば、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、オレフィン類、その他のモノマー、などが挙げられる。

【0067】前記アクリルアミド類としては、具体的には、アクリルアミド、N-モノ置換アクリルアミド、N、N-ジ置換アクリルアミド(該置換基としては、アルキル基、アリール基、シリル基などが挙げられ、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、tert-オクチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ベンジル基、ヒドロキシメチル基、エトキシエチル基、フェニル基、2, 4, 5-トリメチルフェニル基、4-クロロフェニル基、トリメチルシリル基、これらは更に置換基を有していてもよい。)、などが挙げられる。

【0068】前記メタクリルアミド類としては、具体的には、メタクリルアミド、N-モノ置換メタクリルアミド、N、N-ジ置換メタクリルアミド(該置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、tert-オクチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ベンジル基、ヒドロキシメチル基、エトキシエチル基、フェニル基、2, 4, 5-テトラメチルフェニル基、4-クロロフェニル基、トリメチルシリル基、これらは更に置換基を有していてもよい。)、などが挙げられる。

【0069】前記オレフィン類としては、オレフィン類(例えば、エチレン、プロピレン、1-ペンテン、塩化ビニル、ビニリデン、イソプレン、クロロプレン、ブタジエン)、スチレン類(例えば、スチレン、メチルスチレン、イソプロピルスチレン、メトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロルスチレン)、ビニルエーテル類(例えば、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル)などが挙げられる。

【0070】前記その他のモノマーとしては、クロトン酸エステル類、イタコン酸エステル類、マレイン酸エステル類、フマル酸エステル類、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、メトキシエチルビニルケトン、N-ビニルオキサゾリドン、N-ビニルピロリドン、ビニリデンクロライド、メチレンマロンニトリル、ビニリデン、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、ジブチル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジオクチル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、などが挙げられる。

【0071】イオン性基を有するモノマーとしては、ア

ニオン性基を有するモノマー、カチオン性基を有するモノマーが挙げられる。前記アニオン性基を有するモノマーとしては、例えば、カルボン酸モノマー、スルホン酸モノマー、リン酸モノマー、などが挙げられる。

【0072】前記カルボン酸モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、クロトン酸、イタコン酸モノアルキルエステル(例えば、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノブチル)、マレイン酸モノエステル(例えば、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル)、などが挙げられる。

【0073】前記スルホン酸モノマーとしては、例えば、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリロイルオキシアルカンスルホン酸(例えば、アクリロイルオキシエタンスルホン酸、アクリロイルオキシプロパンスルホン酸)、メタクリロイルオキシアルカンスルホン酸(例えば、メタクリロイルオキシエタンスルホン酸、メタクリロイルオキシプロパンスルホン酸)、アクリルアミドアルカンスルホン酸(例えば、2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)、メタクリルアミドアルカンスルホン酸(例えば、2-メタクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸)などが挙げられる。

【0074】前記リン酸モノマーとしては、例えば、ビニルホスホン酸、メタクリロイルオキシエチルホスホン酸、などが挙げられる。

【0075】これらの中でも、前記アニオン性基を有するモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリルアミドアルキルスルホン酸、メタクリルアミドアルキルスルホン酸、が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸が、より好ましい。

【0076】前記カチオン性基を有するモノマーとしては、例えば、ジアルキルアミノエチルアクリレート、ジアルキルアミノエチルメタクリレート等の三級アミノ基を有するモノマー、などが挙げられる。

【0077】前記非イオン性分散性基を有するモノマーとしては、例えば、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとカルボン酸モノマーとのエステル類、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとスルホン酸モノマーとのエステル類、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとリン酸モノマーとのエステル類、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとイソシアネート基含有モノマーから形成されるビニル基含有ウレタン類、ポリビニルアルコール構造を含有するマクロモ

ノマー類、などが挙げられる。前記ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルのエチレンオキシ部の繰返し数としては8~50が好ましく、10~30がより好ましい。前記ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルのアルキル基の炭素数としては1~20が好ましく、1~12がより好ましい。

【0078】次に、前記縮合系ポリマーについて詳細に説明する。前記ポリウレタンは、基本的にはジオール化合物とジイソシアネート化合物とを原料に重付加反応により合成される。前記ジオール化合物の具体例としては、非解離性のジオールとして、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、2, 2, -ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、3, 3-ジメチル-1, 2-ブタンジオール、2-エチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタンジオール、2-メチル-2-プロピル1, 3-プロパンジオール、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、1, 2-オクタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール（平均分子量=200、300、400、600、1000、1500、4000）、ポリプロピレングリコール（平均分子量=200、400、1000）、ポリエステルポリオール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2-プロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、などが挙げられる。

【0079】前記アニオン性基を有するジオール化合物としては、2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸、2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）ブタン酸、2, 5, 6-トリメトキシ-3, 4-ジヒドロキシヘキサン酸、2, 3-ジヒドロキシ-4, 5-ジメトキシペンタン酸、3, 5-ビス（2-ヒドロキシエチルオキシカルボニル）ベンゼンスルホン酸、及びこれらの塩などが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0080】前記ジイソシアネート化合物の好ましい具体例としては、エチレンジイソシアネート、イソホレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサジイソシアネート、2, 4-トルエンジイソシアネート、1, 3-キシレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシア

ネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルピフェニレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチレンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）、などが挙げられる。

【0081】前記ポリエステルは、基本的にはジオール化合物とジカルボン酸化合物とから脱水縮合して容易に合成される。

【0082】前記ジカルボン酸化合物の具体例としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ジメチルマロン酸、アジピン酸、ピメリン酸、 α , α -ジメチルコハク酸、アセトンジカルボン酸、セバシン酸、1, 9-ノナンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2-ブチルテレフタル酸、テトラクロロテレフタル酸、アセチレンジカルボン酸、ポリ（エチレンテレフタレート）ジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、 ω -ポリ（エチレンオキシ）ジカルボン酸、p-キシリレンジカルボン酸、などが挙げられる。これらの化合物は、前記ジオール化合物と重縮合を行う際に、カルボン酸のアルキルエステル（例えば、ジメチルエステル）やジカルボン酸の酸塩化物の形で用いてもよいし、無水マレイン酸や無水コハク酸、無水フタル酸のように酸無水物の形で用いてもよい。

【0083】スルホン酸基を有するジカルボン酸化合物及びジオール化合物の好ましい例としては、スルホフタル酸類（例えば、3-スルホフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホイソフタル酸、5-スルホイソフタル酸、2-スルホテレフタル酸等）、スルホコハク酸、スルホナフタレンカルボン酸類（例えば、4-スルホ-1, 8-ナフタレンジカルボン酸、7-スルホ-1, 5-ナフタレンカルボン酸等）、3, 5-ビス（2-ヒドロキシエチルオキシカルボニル）ベンゼンスルホン酸、及びこれらの塩、などが挙げられる。

【0084】前記ジオール化合物としては、前記ポリウレタンにおいて説明したジオール類と、同じ群から選ばれる化合物を用いられる。前記ポリエステルは、前記ジオール類とジカルボン酸若しくはその誘導体との縮合反応であるが、ヒドロキシカルボン酸（例えば、1, 2-ヒドロキシステアリン酸等）を縮合して得ることもできるし、環状のエーテルとラクトン類の開環重合法（講座重合反応6 開環重合（1）三枝武夫著（化学同人、1971年）に詳しい）等の方法で得られるポリエステルも、本発明に好適に用いられる。

【0085】前記ポリアミドは、ジアミン化合物とジカルボン酸化合物の重縮合、アミノカルボン酸化合物の重縮合、ラクタム類の開環重合、等によって得ることができる。前記ジアミン化合物としては、エチレンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、1, 2-プロパンジア

ミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、ピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、4, 4'-ジアミノフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、キシリレンジアミン、などが挙げられる。前記アミノカルボン酸としては、グリシン、アラニン、フェニルアラニン、 ω -アミノヘキサン酸、 ω -アミノデカン酸、 ω -アミノウンデカン酸、アントラニル酸等が挙げられる。前記開環重合に用いられる単量体としては、 ω -カプロラクタム、アゼチジノン、ピロリドン、などが挙げられる。前記ジカルボン酸化合物としては、前記ポリエステルにおいて説明したジカルボン酸類と、同じ群から選ばれる化合物が用いられる。

【0086】前記ポリウレアは、基本的にはジアミン化合物とジイソシアネート化合物の重付加、ジアミン化合物と尿素との脱アンモニア反応、によって得ることができる。原料である前記ジアミン化合物としては、前記ポリアミドにおいて説明したジアミン類と同じ群から選ばれる化合物を用いることができる。原料である前記ジイソシアネート化合物としては、前記ポリウレタンにおいて説明したジイソシアネート類と、同じ群から選ばれる化合物を用いることができる。

【0087】前記ポリカーボネートは、基本的にはジオール化合物と、ホスゲン若しくは炭酸エステル誘導体（例えば、ジフェニルカーボネート等の芳香族エステル等）、を反応させることにより得ることができる。原料であるジオール化合物としては、前記のポリウレタンにおいて説明したジオール類と、同じ群からなる化合物が用いられる。

【0088】前記油性ポリマーは、必要な構成原料を一種づつ用いてもよいし、種々の目的（例えば、ポリマーのガラス転移温度（ T_g ）の調整や溶解性、染料との相溶性、分散物の安定性等）に応じて、それぞれ二種以上を任意の割合で用いることができる。

【0089】前記油性ポリマーの中でも、前記イオン性基を有するものが好ましく、該イオン性基としては、カルボキシル基及びスルホン酸基の少なくとも一方を有するものが、より好ましい。前記イオン性基としてカルボキシル基を有するものが、特に好ましい。

【0090】また、前記各々のポリマーの重合後に、ヒドロキシ基、アミノ基等の反応性基に対して酸無水物（例えば、マレイン酸等）を作用させて、反応によってイオン性基を導入することもできる。

【0091】前記イオン性基の含量としては、0. 1～3. 0mmol/gが好ましい。前記含量が少ない場合には、ポリマーの自己乳化性が小さく、含量が多い場合には水溶性が高くなり、染料の分散に適さない傾向にある。

【0092】なお、前記イオン性基として、前記アニオ

ン性基としては、更に、アルカリ金属（例えば、ナトリウム、カリウム等）又はアンモニウムイオンなどの塩であつてもよく、前記カチオン性基としては、更に、有機酸（例えば、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸等）、無機酸（例えば、塩酸、硫酸、リン酸）などの塩であつてもよい。

【0093】前記油性ポリマーとしては、油性染料の会合体形成のし易さ、優れた分散安定性の付与の観点、及びイオン性基の導入の容易さ等を勘案すると、ビニルポリマー、ポリウレタン、ポリエステル等が、特に好ましい。

【0094】前記ビニルポリマーの具体例（PA-1）～（PA-41）を、以下に列挙する。括弧内の比は質量比を表す。本発明は、これらの具体例に、何ら限定されるものではない。

【0095】（PA-1）メチルメタクリレート-エチルアクリレート共重合体（50：50）

（PA-2）*n*-ブチルアクリレート-スチレン共重合体（50：50）

（PA-3）ポリ*n*-ブチルメタクリレート

（PA-4）ポリイソプロピルメタクリレート

（PA-5）ポリ（4-*tert*-ブチルフェニルアクリレート

（PA-6）*n*-ブチルメタクリレート-*N*-ビニル-2-ピロリドン共重合体（90：10）

（PA-7）メチルメタクリレート-塩化ビニル共重合体（70：30）

（PA-8）イソブチルメタクリレート-*n*-ブチルアクリレート共重合体（55：45）

（PA-9）酢酸ビニル-アクリルアミド共重合体（85：15）

（PA-10）*n*-ブチルアクリレート-メチルメタクリレート-*n*-ブチルメタクリレート共重合体（35：35：30）

（PA-11）エチルメタクリレート-*n*-ブチルアクリレート共重合体（70：30）

（PA-12）*tert*-ブチルメタクリルアミド-メチルメタクリレート-アクリル酸共重合体（60：30：10）

（PA-13）*n*-ブチルアクリレート-アクリル酸共重合体（80：20）

（PA-14）*sec*-ブチルアクリレート-アクリル酸共重合体（85：15）

（PA-15）イソプロピルアクリレート-アクリル酸共重合体（90：10）

【0096】（PA-16）*n*-ブチルメタクリレート-2-ヒドロキシエチルメタクリレート-アクリル酸共重合体（85：5：10）

（PA-17）イソブチルメタクリレート-テトラヒドロフルフルアクリレート-アクリル酸共重合体（6

0:30:10)

(PA-18) n-ブチルメタクリレート-1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルアクリレート-アクリル酸共重合体 (75:20:5)

(PA-19) メチルメタクリレート-n-ブチルアクリレート-アクリル酸共重合体 (50:45:5)

(PA-20) 3-メトキシブチルメタクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体 (35:50:15)

(PA-21) エチルアクリレート-フェニルメタクリレート-アクリル酸共重合体 (72:15:13)

(PA-22) イソブチルメタクリレート-ポリエチレングリコールモノメチルエーテル (エチレンオキシ鎖繰り返し数23) のメタクリル酸エステル-アクリル酸共重合体 (70:20:10)

(PA-23) エチルメタクリレート-アクリル酸共重合体 (95:5)

(PA-24) イソブチルアクリレート-p-メトキシスチレン-アクリル酸共重合体 (75:15:10)

(PA-25) イソブチルアクリレート-N-ビニルピロリドン-アクリル酸共重合体 (60:30:10)

(PA-26) 2, 2, 2-テトラフルオロエチルメタクリレート-メチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体 (25:60:15)

(PA-27) エチルメタクリレート-2-エトキシエチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体 (70:15:15)

(PA-28) tert-オクチルアクリルアミド-n-プロピルメタクリレート-メタクリル酸共重合体 (20:65:15)

(PA-29) n-ブチルメタクリレート-ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスホネート-メタクリル酸共重合体 (80:5:15)

(PA-30) n-ブチルメタクリレート-フェニルアクリルアミド-メタクリル酸共重合体 (70:15:15)

【0097】 (PA-31) n-ブチルメタクリレート-N-ビニルピロリドン-メタクリル酸共重合体 (70:15:15)

(PA-32) n-ブチルメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体 (90:10)

(PA-33) イソブチルメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体 (90:10)

(PA-34) n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸共重合体 (90:10)

(PA-35) イソブチルアクリレート-n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸共重合体 (70:20:10)

(PA-36) エチルアクリレート-tert-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロ

パンスルホン酸共重合体 (60:30:10)

(PA-37) tert-ブチルアクリレート-テトラヒドロフルフリルアクリレート-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体 (50:40:10)

(PA-38) tert-ブチルアクリレート-ポリエチレングリコールモノメチルエーテル (エチレンオキシ鎖繰り返し数23) のメタクリル酸エステル-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体 (60:30:10)

10 (PA-39) イソブチルアクリレート-N-ビニルピロリドン-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体 (60:30:10)

(PA-40) n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ共重合体 (98:2)

(PA-41) n-ブチルメタクリレート-tert-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸ソーダ共重合体 (50:35:15)

20 【0098】 前記縮合系ポリマーの具体例 (PC-1) ~ (PC-21) について、原料モノマーの形で以下に例示する (ただしPC-17以降はポリマーの形で例示) が、本発明は、これらに限定されるものではない。各ポリマーにおける酸性基はすべて非解離形で表す。

又、ポリエステル、ポリアミド等の縮合反応により生成するものについては、構成成分は原料の如何にかかわらず、すべてジカルボン酸、ジオール、ジアミン、ヒドロキシカルボン酸、アミノカルボン酸等で表記する。括弧内の比、及びPC-17~PC-21におけるn、x及びyは、各成分のモル百分率比を意味する。

【0099】 (PC-1) トルエンジイソシアネート/エチレングリコール/1, 4-ブタンジオール (50/15/35)

(PC-2) トルエンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/エチレングリコール/ポリエチレングリコール (Mw=600)/1, 4-ブタンジオール (40/10/20/10/20)

(PC-3) 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/テトラエチレングリコール/エチレングリコール/2, 2-ビス (ヒドロキシメチル) プロピオン酸 (40/10/20/20/10)

(PC-4) 1, 5-ナフタレンジイソシアネート/ブタンジオール/4, 4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-2, 2'-プロパン/ポリプロピレングリコール (Mw=400)/2, 2-ビス (ヒドロキシメチル) プロピオン酸 (50/20/5/10/15)

(PC-5) イソホロンジイソシアネート/ジエチレングリコール/ネオペンチルグリコール/2, 2-ビス (ヒドロキシメチル) プロピオン酸 (50/20/20

/10)

(PC-6) ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/テトラエチレングリコール/ブタンジオール/3, 5-ビス(2-ヒドロキシエチルオキシカルボニル)ベンゼンスルホン酸(40/10/10/33/7)

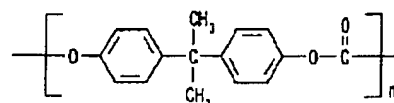
(PC-7) テレフタル酸/イソフタル酸/シクロヘキサジメタノール/1, 4-ブタンジオール/エチレングリコール(25/25/25/15/10)

(PC-8) テレフタル酸/イソフタル酸/4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2-プロパン/テトラエチレングリコール/エチレングリコール(30/20/20/15/15)

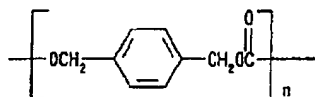
(PC-9) テレフタル酸/イソフタル酸/1, 4'-ベンゼンジメタノール/ジエチレングリコール/ネオペンチルグリコール(25/25/25/15/10)

(PC-10) テレフタル酸/イソフタル酸/5-スル*

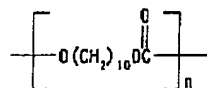
PC-17



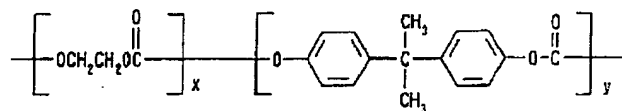
PC-18



PC-19

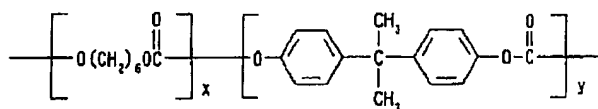


PC-20



x/y=70/30

PC-21



x/y=60/40

【0101】前記油溶性ポリマーの分子量(Mw)としては、通常1000~200000であり、2000~50000が好ましい。前記分子量が、1000未満であると、安定な着色微粒子分散物を得るのが難しくなる傾向にあり、200000を超えると、有機溶媒への溶解性が悪くなったり、有機溶媒溶液の粘度が増加して分

*ホイソフタル酸/エチレングリコール/ネオペンチルグリコール(24/24/2/25/25)

(PC-11) 11-アミノウンデカン酸(100)

(PC-12) ポリ(12-アミノドデカン酸)と無水マレイン酸との反応物

(PC-13) ヘキサメチレンジアミン/アジピン酸(50/50)

(PC-14) N, N-ジメチルエチレンジアミン/アジピン酸/シクロヘキサジカルボン酸(50/20/30)

(PC-15) トルエンジイソシアネート/4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキサメチレンジアミン(30/20/50)

(PC-16) ヘキサメチレンジアミン/ノナメチレンジアミン/尿素(25/25/50)

【0100】

【化16】

散し難くなる傾向にある。

【0102】次に、前記着色微粒子分散物の調製について説明する。前記着色微粒子分散物は、前記油溶性染料会合体を含む前記油溶性ポリマーと水系媒体(少なくとも水を含む液)中に、着色微粒子の形で分散させることにより製造することができる。例えば、予め前記

油溶性ポリマーのラテックスを調製し、これに前記油溶性染料を含浸させて直接会合体を得る方法、あるいは低沸点有機溶媒を用いて共乳化分散した後、低沸点有機溶媒を除去する共乳化分散方法などが挙げられる。これらの中でも、前記共乳化分散法が好ましい。前記共乳化分散法としては、前記油溶性ポリマーと前記油溶性染料とを含有する親水性有機溶媒に水を添加すること、及び、水中に該有機溶媒を添加すること、のいずれかによって該有機溶媒を乳化させ微粒子化させると同時に会合体を形成する方法がより好ましい。

【0103】なお、前記ラテックスとは、水に不溶な前記油溶性ポリマーが微細な粒子として水系媒体中に分散したものを意味する。前記分散の状態としては、前記油溶性ポリマーが前記水系媒体中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、前記油溶性ポリマーが分子中に部分的に親水的な構造を持ち、分子鎖自身が分子状分散したもの、などのいずれであってもよい。

【0104】ここで、予め前記ポリマーラテックスを調製し、これに前記油溶性染料を含浸させる方法について 20 説明する。この方法の第一の例としては、ポリマーラテックスを調製する第一の工程と、有機溶媒に前記油溶性染料を溶解した染料溶液を調製する第二の工程と、前記染料溶液と前記ポリマーラテックスを混合して着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。この方法の第二の例としては、ポリマーラテックスを調製する第一の工程と、有機溶媒に前記油溶性染料を溶解した染料溶液を調製し、この染料溶液と少なくとも水を含む液とを混合して染料微粒子分散液を調製する第二の工程と、前記ポリマーラテックスと前記染料微粒子分散液とを混合し 30 着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。この方法の第三の例としては、特開昭55-139471号公報に記載されている方法が挙げられる。

【0105】ここで、前記乳化分散法について説明する。この方法の第一の例は、有機溶媒に前記油溶性染料と油溶性ポリマーを溶解した溶液を調製する第一の工程と、ポリマーと染料を含む該有機溶媒溶液と少なくとも水を含む液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第二の工程とを含む。この方法の第二の例は、有機溶媒に 40 前記油溶性染料を溶解した染料溶液を調製する第一の工程と、有機溶媒に油溶性ポリマーを溶解したポリマー溶液を調製する第二の工程と、前記染料溶液と前記ポリマー溶液と少なくとも水を含む液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。この方法の第三の例は、有機溶媒に前記油溶性染料会合体を溶解した染料溶液を調製しこの染料溶液と少なくとも水を含む液とを混合して染料微粒子分散物を調製する第一の工程と、有機溶媒に油溶性ポリマーを溶解しポリマー溶液を調製し、このポリマー溶液と少なくとも水を含む液とを混合してポリマー微粒子分散液を調製する第二の工程と、前 50

記染料微粒子分散物前記ポリマー微粒子分散液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。この方法の第四の例は、有機溶媒に前記油溶性染料を溶解した染料溶液を調製し、この染料溶液と少なくとも水を含む液とを混合して染料微粒子分散液を調製する第一の工程と、有機溶媒に油溶性ポリマーを溶解したポリマー溶液を調製する第二の工程と、前記染料微粒子分散液と前記ポリマー溶液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。この方法の第五の例は、前記油溶性染料と油溶性ポリマーに対して、少なくとも水を含む液とを混合して、直接、着色微粒子分散物を調製する工程を含む。

【0106】前記油溶性ポリマーの前記着色微粒子分散物における使用量としては、前記油溶性染料会合体100質量部に対し、10～1000質量部が好ましく、50～600質量部がより好ましい。前記ポリマーの使用量が、10質量部未満であると、微細で安定な分散が難しくなる傾向にあり、1000質量部を超えると、着色微粒子分散物中の油溶性染料会合体の割合が少なくなり、着色微粒子分散液を水系インクとして使用した場合に配合設計上余裕がなくなる傾向にある。

【0107】前記着色微粒子分散物を製造する際に用いる有機溶媒としては、特に制限はなく、前記油溶性染料や前記油溶性ポリマーの溶解性に基づき、適宜選択することができる。前記有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、1-ブタノール、tert-ブタノール等のアルコール系溶剤、クロロホルム、塩化メチレン等の塩素系溶剤、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル等のエステル系溶剤、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコール系溶剤、などが挙げられる。前記有機溶媒は、一種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよく、水との混合溶剤であってもよい。

【0108】前記有機溶媒の使用量としては、本発明の効果を害しない範囲内であれば、特に制限はないが、前記油溶性ポリマー100質量部に対し、10～2000質量部が好ましく、100～1000質量部がより好ましい。前記有機溶媒の使用量が、10質量部以下であると、着色微粒子の微細で安定な分散が困難となる傾向にあり、2000質量部を超えると、前記有機溶媒を除去するための脱溶媒と濃縮の工程は必須かつ煩雑となり、配合設計上余裕がなくなる傾向がある。

【0109】前記有機溶媒は、該有機溶媒の水に対する溶解度が10%以下である場合、あるいは該有機溶媒の蒸気圧が水より大きい場合には、着色微粒子分散物の安

定性の点から除去されるのが好ましい。前記有機溶剤の除去は、常圧～減圧条件において10℃～100℃で行うことができ、常圧条件において40℃～100℃、あるいは減圧条件下において10℃～50℃で行うのが、好ましい。

【0110】前記着色微粒子分散物は、目的に応じて適宜選択した添加剤を含んでもよい。前記添加剤としては、例えば、中和剤、分散剤、分散安定剤、あるいは後述の高沸点有機溶媒、などが挙げられる。

【0111】前記中和剤としては、前記の油性ポリマーが未中和のイオン性基を有する場合に、該着色微粒子分散物のpH調節、自己乳化性調節、分散安定性の付与などの点で使用する事ができる。前記中和剤は、分散液を調製する前にポリマーとして取り出す時点で添加してもよいし、分散を行ういずれかの工程、若しくは分散終了後に添加してもよい。前記中和剤としては、アニオン性解離性基に対しては、有機塩基（例えば、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン等）、無機アルカリ（アルカリ金属の水酸化物では、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等、炭酸塩では、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等）、アンモニアなどが挙げられる。また、カチオン性基に対しては、有機酸（例えば、シュウ酸、ギ酸、酢酸、メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸等）、無機酸（例えば、塩酸、リン酸、硫酸）など挙げられる。前記中和剤は、着色微粒子分散物における分散安定性を向上させる観点からは、pH4.5～10.0となるよう添加するのが好ましく、pH6.0～10.0となるよう添加するのがより好ましい。

【0112】前記分散剤及び前記分散安定剤は、前記ポリマーラテックス、前記油性ポリマー溶液、染料溶液、少なくとも水を含む溶液等のいずれに添加してもよく、油性ポリマー及び／又は染料微粒子分散液を調製する前工程の油性ポリマー、染料溶液、水を含む溶液、に添加するのが好ましい。前記分散剤及び前記分散安定剤としては、カチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、水溶性又は水分散性の低分子化合物、オリゴマー、などが挙げられる。前記分散剤及び前記分散安定剤の添加量としては、油性染料会合体と油性ポリマーの合計の0～100質量%が好ましく、0～20質量%がより好ましい。

【0113】前記高沸点有機溶媒は、前記油性染料会合体100質量部に対して、1～1000質量部、好ましくは10～400質量部が好ましい。前記高沸点有機溶媒は、一種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

【0114】前記着色微粒子の着色微粒子分散物における含有量としては、1～45質量%が好ましく、2～30質量%がより好ましい。前記含有量は、希釈、蒸発、

限外濾過等により、適宜調整することができる。前記着色微粒子の平均粒径としては、1～500nmが好ましく、3～300nmがより好ましい。粒径分布に関しては、特に制限がないが、広く粒径分布を持つものでも、単分散の粒径分布を持つものでもよい。粒径及び粒径分布は、遠心分離、濾過等の手段により調整することができる。

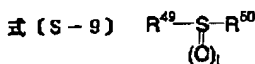
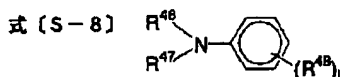
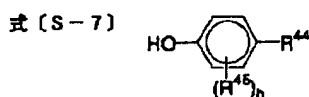
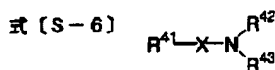
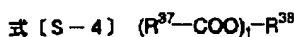
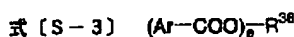
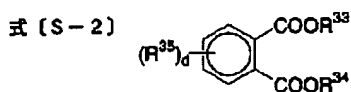
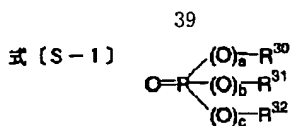
【0115】(染料分散物)前記染料分散物は、高沸点有機溶媒中で形成せしめた前記油性染料会合体を、水性媒体中に分散してなる。前記高沸点有機溶媒の沸点としては、画像及びインクの保存安定性を保つために、150℃以上であることが必要であり、170℃以上が好ましい。前記高沸点有機溶媒の誘電率としては、染料の溶解性を上げるために、3～12であることが必要であり、4～10が好ましい。ここでいう誘電率とは、25℃における真空中に対する比誘電率を表す。

【0116】前記高沸点有機溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、米国特許第2,322,027号等に記載の化合物が挙げられ、リン酸エステル類、脂肪酸エステル類、フタル酸エステル類、安息香酸エステル類、フェノール類、アミド系類の高沸点有機溶媒が好ましい。

【0117】前記高沸点有機溶媒としては、下記式〔S-1〕から〔S-9〕で表される化合物が特に好ましい。

【0118】

【化17】



【0119】前記式〔S-1〕において、 R^{30} 、 R^{31} 及び R^{32} は、各々独立に、脂肪族基又はアリール基を表す。また、 a 、 b 及び c は、各々独立に、0又は1を表す。

【0120】前記式〔S-2〕において、 R^{33} 及び R^{34} は、各々独立に、脂肪族基又はアリール基を表す。 R^{35} は、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I以下同じ)、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基又はアリールオキシカルボニル基を表す。 d は、0~3の整数を表す。 d が複数のとき、複数の R^{35} は同じであってもよいし、異なってもよい。

【0121】前記式〔S-3〕において、Arは、アリール基を表す。 e は、1~6の整数を表す。 R^{38} は、 e 価の炭化水素基又はエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表す。

【0122】前記式〔S-4〕において、 R^{37} は、脂肪族基を表す。 f は、1~6の整数を表す。 R^{38} は、 f 価の炭化水素基又はエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表す。

【0123】前記式〔S-5〕において、 g は、2~6の整数を表す。 R^{39} は、 g 価の炭化水素基(ただしアリ

ール基を除く)を表す。 R^{40} は、脂肪族基又はアリール基を表す。

【0124】前記式〔S-6〕において、 R^{41} 、 R^{42} 及び R^{43} は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基又はアリール基を表す。Xは、 $-\text{CO}-$ 又は SO_2- を表す。 R^{41} と R^{42} と、又は、 R^{42} と R^{43} とは、互いに結合して環を形成していてもよい。

【0125】前記式〔S-7〕において、 R^{44} は、脂肪族基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アリール基又はシアノ基を表す。 R^{45} は、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を表す。 h は、0~3の整数を表す。 h が複数のとき、複数の R^{45} は同じであってもよいし、異なってもよい。

【0126】前記式〔S-8〕において、 R^{46} 及び R^{47} は、各々独立に、脂肪族基又はアリール基を表す。 R^{48} は、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を表す。 i は、0~4の整数を表す。 i が複数のとき、複数の R^{48} は、同じであってもよいし、異なってもよい。

【0127】前記式〔S-9〕において、 R^{49} 及び R^{50} は、脂肪族基又はアリール基を表す。 j は、1又は2を表す。

【0128】前記式〔S-1〕~〔S-9〕において、 R^{30} ~ R^{35} 、 R^{37} 、 R^{40} ~ R^{50} が脂肪族基又は脂肪族基を含む基であるとき、該脂肪族基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、また不飽和結合を含んでいてもよく、置換基を有していてもよい。該置換基の例としては、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、アシルオキシ基、エポキシ基等が挙げられる。

【0129】前記式〔S-1〕~〔S-9〕において、 R^{30} ~ R^{35} 、 R^{37} 、 R^{40} ~ R^{50} が環状脂肪族基、即ちシクロアルキル基であるか、又はシクロアルキル基を含む基であるとき、該シクロアルキル基は、3~8員の環内に不飽和結合を含んでもよく、また置換基や架橋基を有していてもよい。該置換基の例としては、ハロゲン原子、脂肪族基、ヒドロキシ基、アシル基、アリール基、アルコキシ基、エポキシ基、アルキル基等が挙げられ、該架橋基の例としては、メチレン基、エチレン基、イソプロピリデン基等が挙げられる。

【0130】前記式〔S-1〕~〔S-9〕において、 R^{30} ~ R^{35} 、 R^{37} 、 R^{40} ~ R^{50} がアリール基又はアリール基を含む基であるとき、該アリール基は、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基等の置換基で置換されていてもよい。

【0131】前記式〔S-3〕、前記式〔S-4〕及び

前記式〔S-5〕において、 R^{36} 、 R^{38} 又は R^{39} が炭化水素基であるとき、該炭化水素基は、環状構造（例えばベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環）や不飽和結合を含んでいてもよく、また置換基を有していてもよい。該置換基の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アシルオキシ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、エポキシ基、等が挙げられる。

【0132】次に、本発明において特に好ましい高沸点有機溶媒について説明する。

【0133】前記式〔S-1〕において、 R^{30} 、 R^{31} 及び R^{32} は、炭素原子数（以下C数と略す）1～24（好ましくは4～18）の脂肪族基（例えばn-ブチル基、2-エチルヘキシル基、3, 3, 5-トリメチルヘキシル基、n-ドデシル基、n-オクタデシル基、ベンジル基、オレイル基、2-クロロエチル基、2, 3-ジクロロプロピル基、2-ブトキシエチル基、2-フェノキシエチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-*t*-ブチルシクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基）又はC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えばフェニル基、クレジル基、*p*-ノニルフェニル基、キシリル基、クメニル基、*p*-メトキシフェニル基、*p*-メトキシカルボニルフェニル基）である。
a、b及びcは、各々独立に、0又は1であり、好ましくは総て1である。

【0134】前記式〔S-2〕において、 R^{33} 及び R^{34} は、C数1～24（好ましくは4～18）の脂肪族基（例えば前記 R^{30} について挙げたアルキル基と同じ基、エトキシカルボニルメチル基、1, 1-ジエチルプロピル基、2-エチル-1-メチルヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、1-エチル-1, 5-ジメチルヘキシル基、3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシル基、1-メ

チルシクロヘキシル基）又はC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えば前記 R^{30} について挙げたアリール基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-*t*-オクチルフェニル基、1, 3, 5-トリメチルフェニル基、2, 4, -ジ-*t*-ブチルフェニル基、2, 4, -ジ-*t*-ペンチルフェニル基）である。 R^{36} は、ハロゲン原子（好ましくはCl）、C数1～18のアルキル基（例えばメチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、n-ドデシル基）、C数1～18のアルコキシ基（例えばメトキシ基、n-ブトキシ基、n-オクチルオキシ基、メトキシエトキシ基、ベンジルオキシ基）、C数6～18のアリールオキシ基（例えばフェノキシ基、*p*-トリルオキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-*t*-ブチルフェノキシ基）又はC数2～19のアルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基）又はC数6～25のアリールオキシカルボニル基である。
dは、0又は1である。

【0135】前記式〔S-3〕において、Arは、C数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えばフェニル基、4-クロロフェニル基、4-メトキシフェニル基、1-ナフチル基、4-n-ブトキシフェニル基、1, 3, 5-トリメチルフェニル基）であり、eは1～4（好ましくは1～3）の整数であり、 R^{36} は、e価のC数2～24（好ましくは2～18）の炭化水素基（例えば前記 R^{33} について挙げたアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、- $(CH_2)_2$ -、更に以下の

【0136】

【化18】

【0143】前記式〔S-6〕において、R⁴¹は、C数1～20の脂肪族基〔例えば、n-プロピル基、1-エチルペンチル基、n-ウンデシル基、n-ペンタデシル基、2, 4-ジ-*t*-ペンチルフェノキシメチル基、4-*t*-オクチルフェノキシメチル基、3-(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェノキシ)プロピル基、1-(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェノキシ)プロピル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル)又はC数6～24(好ましくは6～18)のアリール基(例えば前記Arについて挙げたアリール基)である。R⁴²及びR⁴³は、C数1～24(好ましくは3～18)の脂肪族基(例えばイソプロピル基、n-ブチル基、n-ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-ドデシル基、シクロペンチル基、シクロプロピル基)又はC数6～18(好ましくは6～15)のアリール基(例えばフェニル基、1-ナフチル基、p-トリル基)である。R⁴²とR⁴³とが互いに結合し、Nとともにピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環を形成してもよく、R⁴¹とR⁴²とが互いに結合してピロリドン環を形成してもよい。Xは、-CO-又はSO₂を表し、-CO-が好ましい。

【0144】前記式〔S-7〕において、R⁴⁴は、C数1～24(好ましくは3～18)の脂肪族基(例えばメチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-ペンチル基、*t*-ヘキシル基、*t*-オクチル基、2-ブチル基、2-ヘキシル基、2-オクチル基、2-ドデシル基、2-ヘキサデシル基、*t*-ペンタデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基)、C数2～24(好ましくは5～17)のアルコキシカルボニル基(例えばn-ブトキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基、n-ドデシルオキシカルボニル基)C数1～24(好ましくは3～18)のアルキルスルホニル基(例えばn-ブチルスルホニル基、n-ドデシルスルホニル基)、C数6～30(好ましくは6～24)のアリールスルホニル基(例えばp-トリルスルホニル基、p-ドデシルフェニルスルホニル基、p-ヘキサデシルオキシフェニルスルホニル基)、C数6～32(好ましくは6～24)のアリール基(例えばフェニル基、p-トリル基)又はシアノ基である。

【0145】R⁴⁵は、ハロゲン原子(好ましくはC1)、C数3～24(好ましくは3～18)のアルキル基(例えば前記R⁴⁴について挙げたアルキル基)、C数5～17のシクロアルキル基(例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基)、C数6～32(好ましくは6～24)のアリール基(例えばフェニル基、p-トリル基)C数1～24(好ましくは1～18)のアルコキシ基(例えばメトキシ基、n-ブトキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基、n-ドデシルオキシ基、n-ヘキサデシルオキシ基)又はC数6～32(好ましくは6～24)のアリールオキシ基(例えばフェノキシ基、p-*t*-ブチルフェノキシ基、p-*t*-オ

クチルフェノキシ基、m-ペンタデシルフェノキシ基、p-ドデシルオキシフェノキシ基)であり、hは、1～2の整数である。

【0146】前記式〔S-8〕において、R⁴⁶及びR⁴⁷は、前記R⁴²及びR⁴³と同じであり、R⁴⁸は前記R⁴⁵と同じである。

【0147】前記式〔S-9〕において、R⁴⁹及びR⁵⁰は、前記R³⁰、R³¹及びR³²と同じである。jは1又は2を表し、1が好ましい。

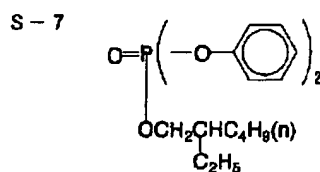
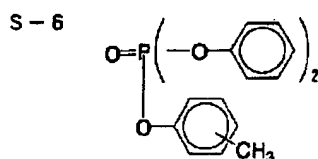
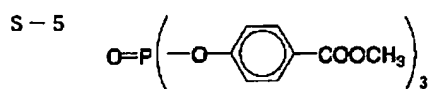
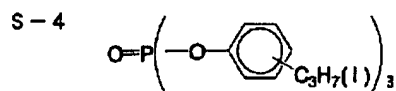
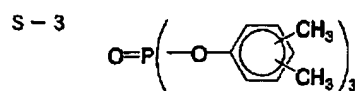
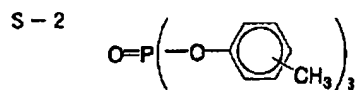
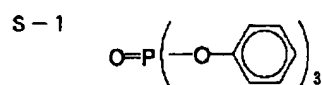
【0148】以下に、前記高沸点有機溶媒の具体例(前記〔S-1〕で表される化合物としてのS-1～23、前記〔S-2〕で表される化合物としてのS-24～39、前記〔S-3〕で表される化合物としてのS-40～44、前記〔S-4〕で表される化合物としてのS-45～50、前記〔S-5〕で表される化合物としてのS-51～58、前記〔S-6〕で表される化合物としてのS-59～67、前記〔S-7〕で表される化合物としてのS-68～75、前記〔S-8〕で表される化合物としてのS-76～79、及び、前記〔S-9〕で表される化合物としてのS-80～81を示す。

【0149】

【化21】

47

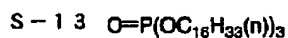
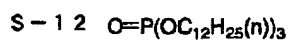
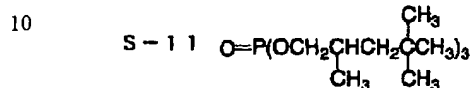
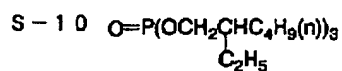
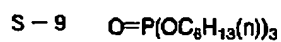
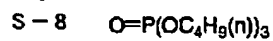
式(S-1)で表される化合物



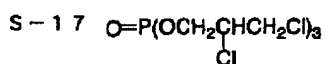
【0150】

48

【化22】



20



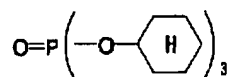
30 【0151】

【化23】

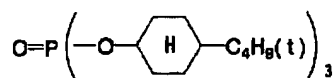
49

50

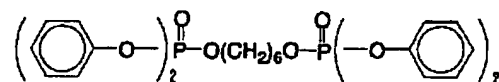
S-18



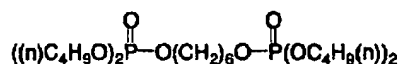
S-19



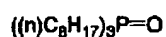
S-20



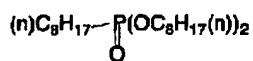
S-21



S-22



S-23

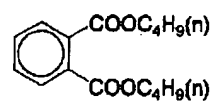


【0152】

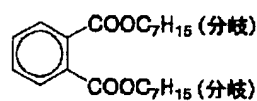
【化24】

式【S-2】で表される化合物

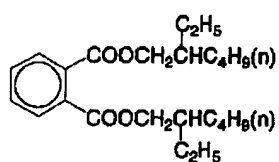
S-24



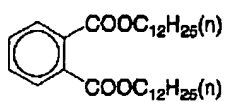
S-25



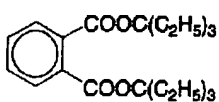
S-26



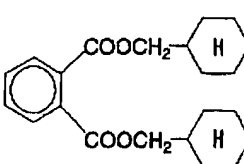
S-27



S-28



S-29



30

40

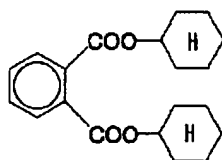
50

51

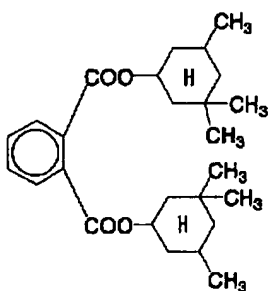
【0153】

【化25】

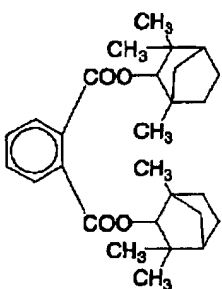
S-30



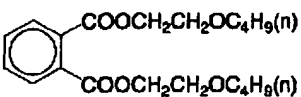
S-31



S-32



S-33

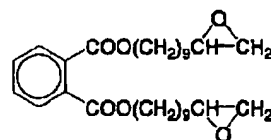


【0154】

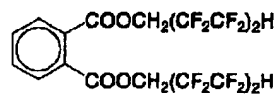
【化26】

52

S-34

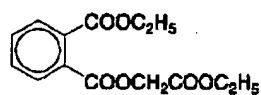


S-35

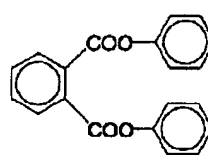


10

S-36

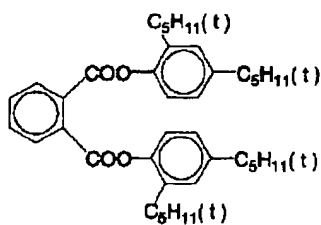


S-37

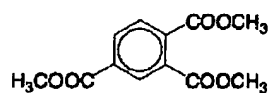


20

S-38



S-39

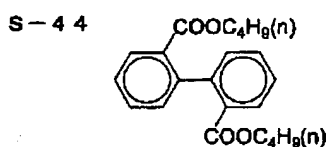
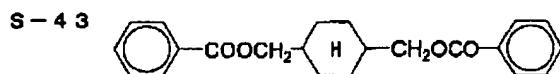
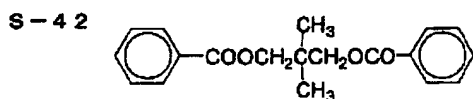
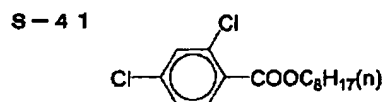
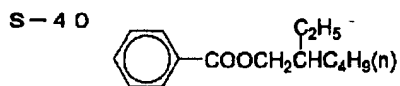


30

【0155】

【化27】

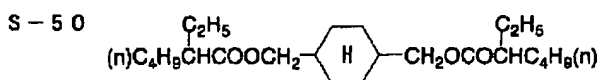
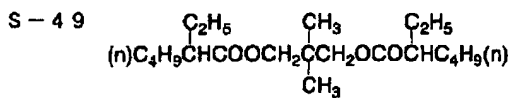
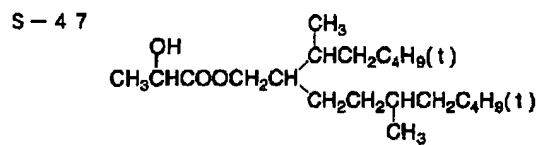
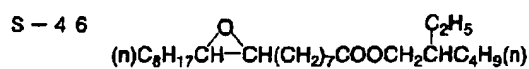
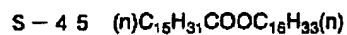
式〔S-3〕で表される化合物



【0156】

* * 【化28】

式〔S-4〕で表される化合物

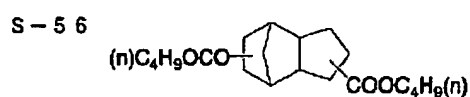
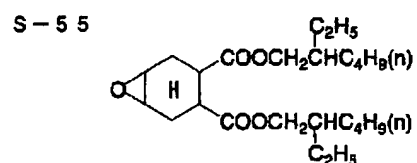
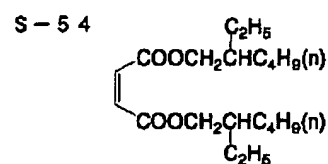
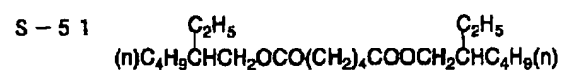


【0157】

【化29】

55

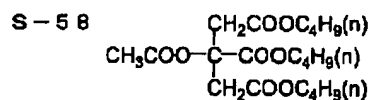
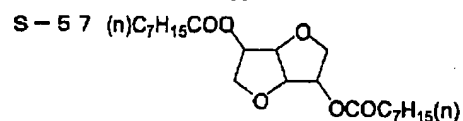
式〔S-5〕で表される化合物



【0158】

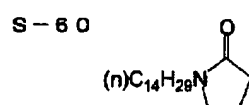
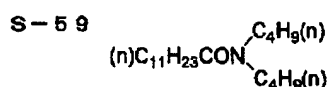
【化30】

56

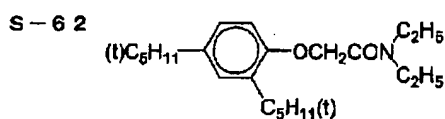
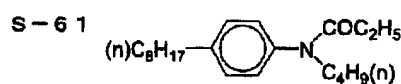


10

式〔S-6〕で表される化合物

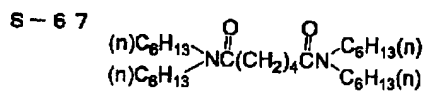
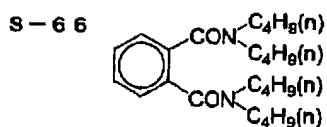
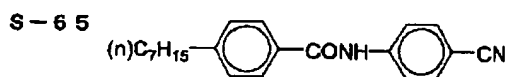
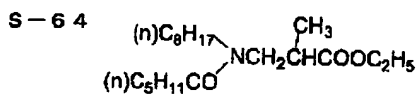
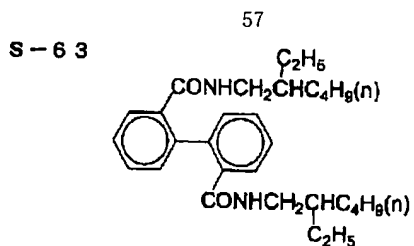


20



【0159】

【化31】

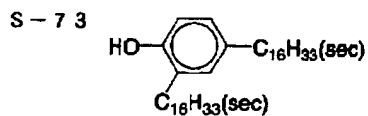
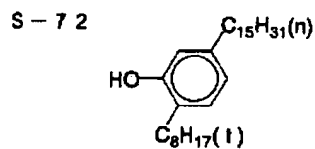
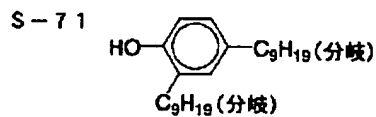
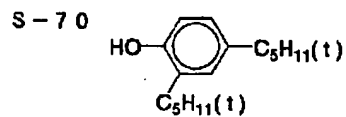
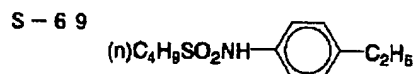
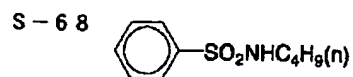


【0160】

【化32】

58

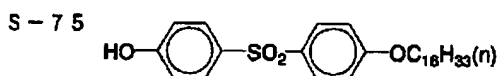
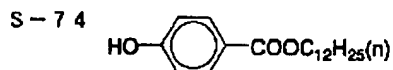
式【S-7】で表される化合物



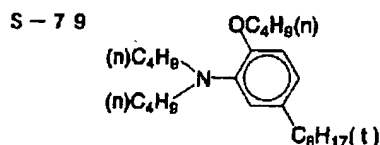
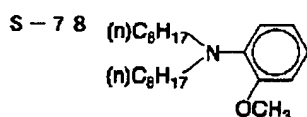
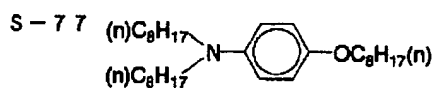
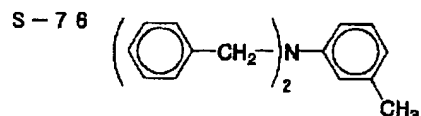
【0161】

30 【化33】

59



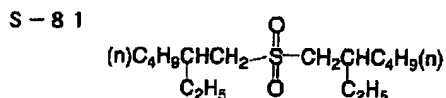
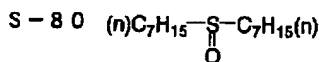
式〔S-8〕で表される化合物



【0162】

【化34】

式〔S-9〕で表される化合物



【0163】これらの高沸点有機溶媒は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよく、例えば、トリクレジルホスフェートとジブチルフタレートとの併用、トリオクチルホスフェートとジ(2-エチルヘキシル)セバケートとの併用、などが挙げられる。

【0164】前記高沸点有機溶媒の前記以外の化合物の例としては、及び/又は、これら高沸点有機溶媒の合成方法としては、例えば、米国特許第2,322,027号、同第2,533,514号、同第2,772,163号、同第2,835,579号、同第3,594,171号、同第3,676,137号、同第3,689,271号、同第3,700,454号、同第3,748,141号、同第3,764,336号、同第3,765,897号、同第3,912,515号、同第3,936,303号、同第4,004,928号、同第4,080,209号、同第4,127,413号、同第4,193,802号、同第4,207,393

60

号、同第4,220,711号、同第4,239,851号、同第4,278,757号、同第4,353,979号、同第4,363,873号、同第4,430,421号、同第4,430,422号、同第4,464,464号、同第4,483,918号、同第4,540,657号、同第4,684,606号、同第4,728,599号、同第4,745,049号、同第4,935,321号、同第5,013,639号、欧州特許第276,319A号、同第286,253A号、同第289,820A号、同第309,158A号、同第309,159A号、同第309,160A号、同第509,311A号、同第510,576A号、東独特許第147,009号、同第157,147号、同第159,573号、同第225,240A号、英国特許第2,091,124A号、特開昭48-47335号、同50-26530号、同51-25133号、同51-26036号、同51-27921号、同51-27922号、同51-149028号、同52-46816号、同53-1520号、同53-1521号、同53-15127号、同53-146622号、同54-91325号、同54-106228号、同54-118246号、同55-59464号、同56-64333号、同56-81836号、同59-204041号、同61-84641号、同62-118345号、同62-247364号、同63-167357号、同63-214744号、同63-301941号、同64-9452号、同64-9454号、同64-68745号、特開平1-101543号、同1-102454号、同2-792号、同2-4239号、同2-43541号、同4-29237号、同4-30165号、同4-232946号、同4-346338号等に記載されている。

【0165】本発明においては、前記高沸点有機溶媒と共に低沸点有機溶媒を併用することができる。該低沸点有機溶媒は、常圧で沸点150℃以下(通常、約30℃以上)の有機溶媒であり、例えば、エステル類(例えばエチルアセテート、ブチルアセテート、エチルプロピオネート、β-エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート)、アルコール類(例えばイソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール)、ケトン類(例えばメチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン)、アミド類(例えばジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン)、エーテル類(例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン)等が好適に挙げられる。

【0166】前記乳化分散は、前記高沸点有機溶媒に、場合によっては前記高沸点有機溶媒と前記低沸点有機溶媒との混合溶媒に、前記油性染料会合体を溶かした油相を、前記水系媒体による水相中に分散し、該油相の微小油滴(前記分散粒子)を形成することにより行われる。前記油相の微小油滴(前記分散粒子)の形成には、前記水相中に前記油相を添加する方法が一般的であるが、前記油相中に前記水相を滴下して行く、いわゆる転相乳化法も好ましく用いることができる。

【0167】前記乳化分散の際、前記水相及び前記油相のいずれか又は両方に、後述する界面活性剤、湿潤剤、染料安定化剤、乳化安定剤、防腐剤、防黴剤等の添加剤を必要に応じて添加することができる。

【0168】前記界面活性剤としては、例えば、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホ

ン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキル
スルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタ
レンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレン
アルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、
ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチ
レンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪
酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエ
チレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン
アルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエ
チレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン
系界面活性剤、また、アセチレン系ポリオキシエチレン
オキシド界面活性剤であるSURFYNOLS (Air Products & Chemicals 社)、また、
N, N-ジメチル-N-アルキルアミノオキシド等のア
ミノオキシド型の両性界面活性剤、また、特開昭59-
157, 636号の第(37)~(38)頁、リサーチ・ディス
クロージャーNo. 308119(1989年)記載の
ものも好適に挙げられる。

【0169】本発明においては、これらの界面活性剤と
共に、乳化直後の安定化を図る目的で水溶性ポリマーを
添加することができる。前記水溶性ポリマーとしては、
例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリド
ン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリア
クリルアミドやこれらの共重合体、また、多糖類、カゼ
イン、ゼラチン等の天然水溶性ポリマー、などが好適に
挙げられる。

【0170】前記乳化分散により、前記油性染料会
合体を分散させて水性インクとする場合、特に重要な
のは、その粒子サイズのコントロールである。インクジェ
ット記録方法により画像を形成した際の色純度や濃度を
高めるには、前記染料分散物における分散粒子の平均粒
子サイズを小さくすることが必須であり、体積平均粒子
サイズで100nm以下が好ましく、1~50nmがよ
り好ましい。

【0171】また、粗大粒子の存在も印刷性能に非常に
大きな役割を示すことが明らかになった。即ち、粗大粒
子がヘッドのノズルを詰まらせる、あるいは詰まらない
までも汚れを形成することによって、インクジェット用
インクの不吐出や吐出のヨレを生じ、印刷性能に重大な
影響を与えることが分かった。これを防止するために
は、インクジェット用インクにした時にインク1μl中
において、5μm以上の粒子を10個以下、1μm以上の
粒子を1000個以下に抑えることが好ましい。

【0172】これらの粗大粒子を除去する方法として
は、公知の遠心分離法、精密濾過法等を用いることがで
きる。これらの分離手段は、乳化分散直後に行ってもよ
いし、乳化分散物に湿潤剤や界面活性剤等の各種添加剤
を加えた後、インクカートリッジに充填する直前でもよ
い。前記染料分散液における分散粒子の平均粒子サイズ
を小さくし、かつ粗大粒子をなくす有効な手段として、

機械的攪拌を行う乳化分散装置を好適に用いることがで
きる。

【0173】前記乳化分散装置としては、簡単なスター
ラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、コロ
イドミル等のミル方式、超音波方式など公知の装置を用
いることができるが、本発明においては、高圧乳化分散
装置が好ましく、その中でも、高圧ホモジナイザーを特
に好ましい。

【0174】前記高圧ホモジナイザーは、US-453
3254号、特開平6-47264号等に詳細な機構が
記載されているが、市販の装置としては、ゴーリンホモ
ジナイザー(A. P. V. GAULIN INC.)、
マイクロフルイダイザー(MICROFLUIDEX
INC.)、アルティマイザー(株式会社スギノマシ
ン)等が挙げられる。

【0175】また、近年になってUS-5720551
号に記載されているような、超高压ジェット流内で微粒
子化する機構を備えた高圧ホモジナイザーは本発明の乳
化分散に特に有効である。この超高压ジェット流を用い
た乳化分散装置の例として、DeBEE2000(BE
E INTERNATIONAL LTD.)が挙げら
れる。

【0176】前記高圧乳化分散装置を用いて乳化分散す
る際の圧力としては、50MPa以上(500bar以
上)が好ましく、60MPa以上(600bar以
上)がより好ましく、180MPa以上(1800bar以
上)が更に好ましい。本発明においては、前記乳化分散
の際、例えば、攪拌乳化機で乳化した後、高圧ホモジナ
イザーを通す等の方法で2種以上の乳化装置を併用する
のが特に好ましい。また、一度これらの乳化装置で乳化
分散した後、湿潤剤や界面活性剤等の添加剤を添加した
後、カートリッジにインクジェット用インクを充填する
間に再度高圧ホモジナイザーを通過させるのも好まし
い。

【0177】前記乳化分散の際、前記高沸点有機溶媒に
加えて前記低沸点有機溶媒を含む場合、前記乳化物の安
定性及び安全衛生上の観点から、前記低沸点溶媒を実質
的に除去するのが好ましい。前記低沸点溶媒を実質的に
除去する方法としては、該低沸点有機溶媒の種類に応じ
て各種の公知の方法、例えば、蒸発法、真空蒸発法、限
外濾過法等を採用することができる。前記低沸点有機溶
剤の除去工程は、乳化直後、できるだけ速やかに行うの
が好ましい。

【0178】本発明の着色組成物は、各種分野に使用す
ることができ、筆記用水性インク、水性印刷インク、情
報記録用インク等のインク組成物として好適に使用す
ることができ、以下に説明する本発明のインクジェット用
インクに、特に好適に使用することができる。

【0179】[インクジェット用インク]本発明のインク
ジェット用インクは、前記本発明の着色組成物を含んで

なり、更に必要に応じて適宜選択したその他の成分を含有していてもよい。前記その他の成分としては、例えば、乾燥防止剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防微剤、pH調節剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知添加剤が挙げられる。

【0180】前記乾燥防止剤は、インクジェット記録方法に用いるノズルのインク噴射口において該インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用される。前記乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。該乾燥防止剤の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2, 3-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体等が挙げらる。これらの内グリセリンジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。これらは、一種単独で用いてもよいし、二種以上を併用してよい。これらの乾燥防止剤は、インク中に10～50質量部含有することが好ましい。

【0181】前記浸透促進剤としては、例えば、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムや上記乳化分散用界面活性剤として掲げたノニオン性界面活性剤等が挙げられる。これらは、インクジェット用インク中に、10～30質量%添加されれば十分な効果があり、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こさない範囲で添加される。

【0182】前記紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用され、例えば、特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-

298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤なども挙げられる。

【0183】前記酸化防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用され、例えば、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤が好適に挙げられる。前記有機系の褪色防止剤としては、例えば、ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコシアニリン類、ヘテロ環類などが挙げられる。前記金属錯体系の褪色防止剤としては、ニッケル錯体、亜鉛錯体などが挙げられ、具体的には、リサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物などが好適に挙げられる。

【0184】前記防微剤としては、例えば、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン及びその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02～1.00質量%使用するのが好ましい。

【0185】前記pH調整剤としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等の炭酸塩、酢酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、リン酸二ナトリウム等の無機塩基、N-メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機塩基が挙げられる。

【0186】前記表面張力調整剤としては、例えば、ノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。例えば、上記の乳化分散に用いる界面活性剤を用いることができるが、ここで用いられる界面活性剤は25℃での水に対する溶解度が0.5%以上のものが好ましい。

【0187】前記分散剤及び前記分散安定剤としては、上述のカチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、などが好適に挙げられる。前記消泡剤としては、フッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等などが挙げられる。

【0188】なお、インクジェット用インクのpHとしては、保存安定性の向上の点で、6～10が好ましく、7～10がより好ましい。前記インクジェット用インク

の表面張力としては、 $20 \sim 60 \text{ mN/m}$ が好ましく、 $25 \sim 45 \text{ mN/m}$ がより好ましい。前記インクジェット用インクの粘度としては、 $30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下が好ましく、 $20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下がより好ましい。本発明のインクジェット用インクは、以下の本発明のインクジェット記録方法に好適に用いられる。

【0189】[インクジェット記録方法]本発明のインクジェット記録方法においては、前記本発明のインクジェット用インクを用いて受像材料に記録を行う。なお、その際に使用するインクノズル等については特に制限はなく、目的に応じて、適宜選択することができる。

【0190】-受像材料-

前記受像材料としては、特に制限はなく、公知の被記録材、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば、特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器、等が挙げられる。

【0191】本発明においては、前記受像材料の中でも、受像層を支持体上に有してなる記録紙及び記録フィルムが特に好ましい。

【0192】前記支持体としては、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能であり、また、これらの外、合成紙、プラスチックフィルムシートなどであってもよい。前記支持体の厚みとしては、 $10 \sim 250 \mu\text{m}$ 程度であり、その坪量としては、 $10 \sim 250 \text{ g/m}^2$ が好ましい。

【0193】前記支持体には、そのまま前記受像層を設けてもよいし、バックコート層を更に設けてもよく、また、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、前記受像層及びバックコート層を設けてもよい。前記支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。

【0194】前記支持体の中でも、両面をポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー等）でラミネートした紙及びプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料（例、酸化チタン、酸化亜鉛）又は色味付け染料（例、

コバルトブルー、群青、酸化ネオジム）を添加することが好ましい。

【0195】前記受像層は、前記支持体上に設けられ、顔料や水性バインダーが含有される。前記顔料としては、白色顔料が好ましく、該白色顔料としては、例えば、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料、等が好適に挙げられる。これらの白色顔料の中でも、無機顔料が好ましく、多孔性無機顔料がより好ましく、細孔面積の大きな合成非晶質シリカ等が、特に好ましい。前記合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが好ましい。

【0196】前記水性バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは、一種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。これらの中でも、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが、前記顔料に対する付着性、受像層の耐剥離性の点で好ましい。

【0197】前記受像層は、前記顔料及び前記水性バインダーの他に、媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有することができる。

【0198】前記媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。前記ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の

212～215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される

【0199】前記耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、カチオン樹脂が特に好適に挙げられる。前記カチオン樹脂としては、例えば、ポリアミドポリアミンエピクロヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド等が挙げられ、これらの中 10でも、ポリアミドポリアミンエピクロヒドリンが特に好ましい。これらのカチオン樹脂の含有量としては、前記受像層の全固形分に対し1～15質量%が好ましく、特に3～10質量%であることが好ましい。

【0200】前記耐光性向上剤としては、例えば、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダーアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン等のベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中でも、硫酸亜鉛が特に好ま 11しい。

【0201】前記界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良 20剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。前記界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。前記界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。前記有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。前記有機フルオロ化合物としては、例えば、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）及び固体状フッ素化合物樹脂（例、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。前記有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8～17 30欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。

【0202】前記その他の添加剤としては、例えば、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤、等が挙げられる。なお、前記受像層は、1層であってもよいし、2層以上 31であってもよい。

【0203】前記受像層の厚みとしては、10～50 μ mが好ましく、20～40 μ mがより好ましい。

【0204】前記受像材料には、バックコート層を設け 40ることもでき、該バックコート層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の添加剤、が挙げられる。

【0205】前記バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペー 50マイト、

水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0206】前記バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。

【0207】前記バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤、等が挙げられる。

【0208】前記受像材料における構成層（バックコート層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。前記ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の 50目的で使用される。前記ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、該層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスを前記バックコート層に添加すると、該層のカールを防止できる。

【0209】インクジェット記録方式には、特に制限はなく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式、等のいずれであってもよい。なお、前記インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数 51射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式、が含まれる。

【0210】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下において「部」、「%」及び「固形分%」は、特に断りがない限り、それぞれ「質量部」、「質量%」及び「固形分質量%」を表す。

（実施例1）

<製造例1 (着色微粒子分散物 (B-1) の調製)> イソプロピルアルコール 4部、tert-ブタノール 6部、油性ポリマー (PA-14 (酸含量2.07mmol/g)) 1.2部、及び油性染料 (例示化合物D-10) 0.8部の混合液に、2mol/L水酸化ナトリウムを油性ポリマーの酸が中和される量を徐々に加えた後、80℃まで昇温し、攪拌しながら、水30部を添加した。この液を減圧下40℃で濃縮し、固形分15%の着色微粒子分散物を調製した。以下、これを着色微粒子分散物 (B-1) と略記する (表1)。

【0211】<製造例2 (着色微粒子分散物 (B-2) の調製)> 酢酸エチル 3部、シクロヘキサノン 0.5部、油性ポリマー (PA-19 (酸含量0.69mmol/g)) 1.4部、油性染料 (例示化合物D-8) 0.6部の混合液を調製した。一方、前記油性ポリマーの酸が中和される量の2mol/L水酸化ナトリウムと水 15部、ジ (2-エチルヘキシル) スルホコハク酸ナトリウム 0.2部の混合液を調製した。前記2種の混合液を合わせ、ホモジナイザーにて混合乳化した後、減圧下40℃で濃縮し、固形分20%の着色微粒子分散物を調製した。以下、これを着色微粒子分散物 (B-2) と略記する (表1)。

【0212】<製造例3~10> 製造例1の類似の方法で、B-3からB-7とB-10を、製造例2の類似の方法で、B-8からB-9を製造した (表1)。

【0213】<製造例11 (着色微粒子分散物 (B-1*

*1) の調製)> イソプロピルアルコール 4部、tert-ブタノール 6部、油性ポリマー (PA-14 (酸含量2.07mmol/g)) 1.2部、油性染料 (例示化合物D-10) 0.5部および例示高沸点有機溶媒 (S-24) 0.3部の混合液に、2mol/L水酸化ナトリウムを油性ポリマーの酸が中和される量を徐々に加えた後、80℃まで昇温させた後、攪拌しながら、水30部を添加した。この液を減圧下40℃で濃縮し、固形分24%の着色微粒子分散物を調製した。以下、これを着色微粒子分散物 (B-11) と略記する (表1)。

【0214】<製造例12 (着色微粒子分散物 (B-12) の調製)> イソプロピルアルコール 4部、tert-ブタノール 6部、油性ポリマー (PC-10 (スルホン酸含量0.08mmol/g)) 1.2部、油性染料 (例示化合物D-29) 0.4部および高沸点有機溶媒 (S-70) 0.2部、(S-24) 0.2部の混合液に、2mol/L水酸化ナトリウムを油性ポリマーの酸が中和される量を徐々に加えた後、80℃まで昇温させた後、攪拌しながら、水30部を添加した。この液を減圧下40℃で濃縮し、固形分30%の着色微粒子分散物を調製した。以下、これを着色微粒子分散物 (B-12) と略記する (表1)。

【0215】

【表1】

分散物	油性 ポリマー(1)	分子量 Mw	酸含量 mmol/g	色素(2)	(1):(2)	固形分 質量%	粒径 nm
B-1	PA-14	12500	2.07	D-10	6:4	15	45
B-2	PA-19	24000	0.69	D-10	7:3	20	72
B-3	PA-14	23000	2.07	D-1	7:3	20	55
B-4	PA-14	18000	2.07	D-4	6:4	15	48
B-5	PA-14	24000	2.07	D-16	6:4	15	65
B-6	PA-14	52000	2.07	D-21	6:4	15	52
B-7	PC-10	16000	0.08	D-10	6:4	15	85
B-8	PA-19	18000	0.69	D-1	7:3	20	52
B-9	PA-19	31000	0.69	D-21	7:3	20	50
B-10	PC-10	16000	0.08	D-29	7:3	20	70
B-11	PA-14	12500	2.07	D-10	*1)	24	48
B-12	PC-10	16000	0.08	D-29	*2)	30	65
B-13	PA-14	12500	2.07	H-2	6:4	15	42

*1)(1):(2):(S-24)=12:5:3

*2)(1):(2):(S-70):(S-24)=3:1:0.5:0.5

【0216】尚、表中の粒径は、体積平均粒子サイズを表し、直径を意味する (マイクロトラックUPA150; 日機装(株)社製で測定)。

【0217】<試料1の作製> 前記製造例1で調製した着色微粒子分散物 (B-1) 42部に、ジエチレングリ

コール 8部、グリセリン 8部、トリエチレングリコールモノブチルエーテル 5部、硫酸ヘキサエチレングリコールモノドデシルエーテルナトリウム 0.5部、ジ (2-エチルヘキシル) スルホコハク酸ナトリウム 0.5部、及びイオン交換水 36部を混合し、0.4

5 μ mのフィルターによって濾過し、水性のインクジェット用インクを調製した(表2)。尚、このインク試料の吸収スペクトルを測定したところ、水酸化ナトリウム水溶液を添加する前の染料のイソプロピルアルコール、 t -ブタノール及び油性ポリマーPA-14混合物の吸収スペクトルよりも、32nm長波長化しており、油性染料が会合体を形成していることが確認できた。

【0218】<試料2~12の作製>前記試料1の作製において、前記着色微粒子分散物(B-1)を、前記製造例2~12で調製した着色微粒子分散物に代えた以外は、前記試料1と同様にインクジェット用インクを作製した(表2)。尚、得られた各インク試料の吸収スペクトルを測定したところ、水酸化ナトリウム水溶液を添加する前の溶液の吸収スペクトルより、20~60nmシフトしており、各インク試料において、油性染料が会合体を形成していることが確認できた。

【0219】<試料13の作製>油性染料(例示化合物D-10) 6.64g、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 8.3gを高沸点有機溶媒(S-4) 8.0g、油性ポリマー(PA-14(酸含量2.07mmol/g)) 19.9g、および酢酸エチル50ml中に70℃にて溶解させた。溶解させる途中で油性ポリマーの酸が中和される量の2mol/l水酸化ナトリウムを徐々に添加した。この溶液中に500mlの脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。次に、この粗粒分散物をマイクロフルイダイザー(MICROFLUID EX INC)にて600bar(60MPa)の圧力で5回通過させることで微粒子化を行なった。更に、得られた乳化物を、ロータリーエバポレーターにて酢酸エチルの臭気なくなるまで脱溶媒を行なった。こうして得られた油性染料の微細乳化物に、ジエチレングリコール 140g、グリセリン 50g、SURFYNOL 465(Air Products & Chemicals社) 7g、脱イオン水900mlを添加してインクを作製した。尚、このインク試料の吸収スペクトルを測定したところ、高沸点有機溶媒S-4、油性ポリマーPA-14及び酢酸エチルの染料溶液よりも、28nm長波長化しており、油性染料が会合体を形成していることが確認できた。

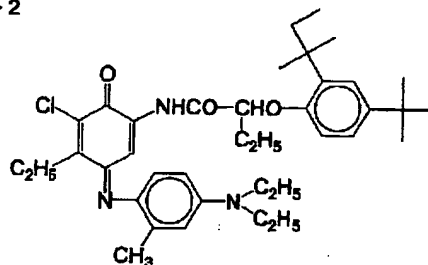
【0220】<比較試料1の作製>比較色素(C. I. Direct Blue 86) 6部に、ジエチレングリコール 10部、グリセリン 8部、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル 10部、ジエタノールアミン 1部、及び、イオン交換水 65部を混合し、0.2 μ mのフィルターによって濾過しインクジェット用インクを調製した。尚、このインク試料の吸収スペクトルを測定したところ、比較色素のイオン交換水溶液からの吸収シフトはほとんど認められず、比較色素が会合体を形成していないことが確認できた。

【0221】<比較試料2の作製>下記油性染料(H-2)を用いて製造例1の類似の方法で着色微粒子分散物(B-13)を製造した(表1)。次に、前記試料1の作製において、前記着色微粒子分散物(B-1)を(B-13)に代えた以外は、前記試料1の作製と同様にインクジェット用インクを調製した(表2)。尚、このインク試料の吸収スペクトルを測定したところ、水酸化ナトリウム水溶液を添加する前からの吸収シフトはほとんど認められず、比較色素が会合体を形成していないことが確認できた。

【0222】

【化35】

H-2



【0223】<画像記録及び評価>以上の各実施例及び比較例のインクジェット用インクについて、下記評価を行った。その結果を表2に示した。尚、表2において、「色調」、「紙依存性」、「耐水性」及び「耐光性」は、各インクジェット用インクを、インクジェットプリンター(EPSON(株)社製;PM-700C)でフォト光沢紙(EPSON社製PM写真紙<光沢>(KA420PSK, EPSON))に画像を記録した後で評価したものである。

【0224】<色調>前記フォト光沢紙に形成した画像の390~730nm領域のインターバル10nmによる反射スペクトルを測定し、これをCIE L*a*b*色空間系に基づいて、a*、b*を算出した。JNCのJAPAN Colorの標準シアンのカラーサンプルと比較してシアンとして好ましい色調を下記のように定義した。

【0225】

好ましいa*:-35.9以上0以下

好ましいb*:-50.4以上0以下

○:a*、b*ともに好ましい領域

△:a*、b*の一方のみ好ましい領域

×:a*、b*のいずれも好ましい領域外

【0226】<紙依存性>前記フォト光沢紙に形成した画像と、別途、PPC用普通紙に形成した画像との色調を比較し、両画像間の差が小さい場合をA(良好)、両画像間の差が大きい場合をB(不良)として、二段階で評価した。

【0227】<耐水性>前記画像を形成したフォト光沢紙を、1時間室温乾燥した後、10秒間脱イオン水に浸漬して、室温にて自然乾燥させ、滲みを観察した。滲み

がないものをA、滲みが僅かに生じたものをB、滲みが多いものをCとして、3段階で評価した。

【0228】＜耐光性＞前記画像を形成したフォト光沢紙に、ウェザーメーター（アトラスC、165）を用いて、キセノン光（85000lx）を7日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計（X-Rite310TR）を用いて測定し、色素残存率として評価した。尚、前記反射濃度は、1.0、1.5及び2.0の3点で測定した。いずれの濃度でも色素残存率が70%以上の場合をA、1又は2点が70%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、3段階で評価した。

【0229】＜暗熱保存性＞前記画像を形成したフォト光沢紙を、80℃15%RHの条件下で、暗所に7日間保存し、保存前後の画像濃度を反射濃度計（X-Rite310TR）を用いて測定し、色素残存率として評価した。色素残存率について反射濃度が1.0、1.5、2.0の3点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率*

*が90%以上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をCとして、3段階で評価した。

【0230】＜耐オゾンガス性＞前記画像を形成したフォト光沢紙を、オゾンガス濃度が0.5±0.1ppm、室温、暗所に設定されたボックス内に1日間放置し、オゾンガス下放置前後の画像濃度を反射濃度計（X-Rite310TR）を用いて測定し、色素残存率として評価した。なお、色素残存率について反射濃度が1.0、1.5、2.0の3点にて評価した。ボックス内のオゾンガス濃度は、APPLICS製オゾンガスモニター（モデル：OZG-EM-01）を用いて設定した。何れの濃度でも色素残存率が70%以上の場合をA、1又は2点が70%未満の場合をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

【0231】

【表2】

No.	着色微粒子分散物	色調	紙依存性	耐水性	耐光性	暗熱保存性	耐オゾン性
試料1	B-1	○	A	A	A	A	A
試料2	B-2	○	A	A	A	A	A
試料3	B-3	○	A	A	A	A	A
試料4	B-4	○	A	A	A	A	A
試料5	B-5	○	A	A	A	A	A
試料6	B-6	○	A	A	A	A	A
試料7	B-7	○	A	A	A	A	A
試料8	B-8	○	A	A	A	A	A
試料9	B-9	○	A	A	A	A	A
試料10	B-10	○	A	A	A	A	A
試料11	B-11	○	A	A	A	A	A
試料12	B-12	○	A	A	A	A	A
試料13	—	○	A	A	A	A	A
比較試料1	—	○	B	C	B	A	C
比較試料2	B-13	△	B	B	C	A	C

【0232】表2に示す結果から明らかなように、本発明のインクジェット用インクは、該インクジェット用インクとして十分粒径が小さく、印字適性に優れ、発色性・色調に優れ、紙依存性がなく、耐水性、耐光性並びに耐オゾン性に優れるものであった。特に耐光性、耐オゾン性等の画像保存性に優れることが明らかである。

【0233】（実施例2）

＜試料101の作製＞油性染料（例示化合物D-15）6.57g、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム8.21gを、高沸点有機溶媒（S-27）4.93g、高沸点有機溶媒（S-74）8.21g及び酢酸エチル50ml中に70℃にて溶解させた。この溶液中に500mlの脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。次にこの粗粒分散物を、マイクロフルイダイザー（MICROFLUIDEX INC）にて600bar（60MPa）の圧力で5回通過させることで微粒子

化を行った。更に、得られた乳化物をロータリーエバポレーターにて酢酸エチルの臭気が無くなるまで脱溶媒を行った。こうして得られた疎水性染料の微細乳化物に、ジエチレングリコール140g、グリセリン50g、SURFYNOL465（Air Products & Chemicals社）7g、脱イオン水900mlを添加してインクを作製した。尚、このインク試料の吸収スペクトルを測定したところ、染料の高沸点有機溶媒S-27、S-74及び酢酸エチル混合溶液よりも28nm長波長化しており、油性染料が会合体を形成していることが確認できた。

【0234】＜試料102～109の作製＞試料101の油性染料（D-15）を表3の油性染料に変更した以外は、試料101と同様に作製した。尚、得られた各インク試料の吸収スペクトルを測定したところ、染料の高沸点有機溶媒S-27、S-74及び酢酸エチルの混合溶液よりも25～28nm長波長化しており、各イ

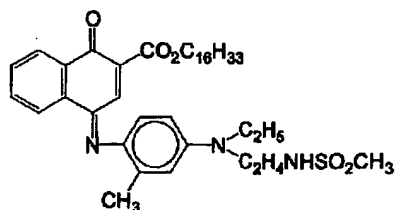
ンク試料において、油性染料が会合体を形成していることが確認できた。

【0235】＜比較試料110の作製＞試料101の油性染料(D-15)を下記化合物(H-3)に変更した以外は試料101と同様に作製した。尚、このインク試料の吸収スペクトルを測定したところ、染料の高沸点有機溶媒S-27、S-74及び酢酸エチルの混合溶液からの吸収シフトはほとんどなく、下記化合物(H-3)が会合体を形成していないことが確認できた。

【0236】

【化36】

H-3



*

試料番号	油性染料	粒径(nm)	色調	紙依存性	耐水性	耐光性	暗熱保存性	耐オゾン性
試料101	D-15	48	○	A	A	A	A	A
試料102	D-45	51	○	A	A	A	A	A
試料103	D-46	53	○	A	A	A	A	A
試料104	D-47	47	○	A	A	A	A	A
試料105	D-50	42	○	A	A	A	A	A
試料106	D-51	60	○	A	A	A	A	A
試料107	D-53	68	○	A	A	A	A	A
試料108	D-54	51	○	A	A	A	A	A
試料109	D-55	82	○	A	A	A	A	A
比較試料110	H-3	67	△	B	B	C	B	C
EPSON ライトシアン	-	-	○	C	B	B	A	C

【0240】表3に示す結果から明らかなように、本発明のインクジェット用インクは発色性、色調に優れ、紙依存性が小さく、耐水性、耐光性、暗熱保存性及び耐オゾン性に優れるものであった。

【0241】(実施例3) 実施例2で作製した同じインクを用い、実施例1の同機にて画像を富士写真フイルム製インクジェットペーパーフォト光沢紙EXにプリントし、実施例1と同様な評価を行ったところ、実施例2と同様な結果が得られた。

【0242】(実施例4) 実施例2で作製した同じインクを、インクジェットプリンターBJ-F850(CANON社製)のカートリッジに詰め、同機にて同社のフォト光沢紙GP-301に画像をプリントし、実施例1と同様な評価を行ったところ、実施例2と同様な結果が得られた。

*【0237】こうして得られた試料101～試料110の乳化分散インクの体積平均粒子サイズをマイクロトラックUPA(日機装株式会社)を用いて測定した。この結果を表3に示す。

【0238】次に本発明のインク試料101～109、比較例のインク試料110およびEPSONライトシアン(EPSON社製;会合体を形成し得る極性基を持たない色素を使用)を実施例1と同様に評価した。結果を表3に示す。

10 【0239】

【表3】

【0243】

【発明の効果】本発明によれば、前記従来における諸問題を解決することができ、三原色の色素として色再現性に優れた吸収特性を有し、且つ光、熱、湿度および環境中の活性ガスに対して十分な堅牢性を有する油性染料会合体を含む着色組成物を提供することができる。また、色相と堅牢性に優れた着色画像や着色材料を与える、インクジェットなどの印刷用のインク、感熱記録材料におけるインクシート、電子写真用のカラートナー、LCDやPDPなどのディスプレイやCCDなどの撮像素子で用いられるカラーフィルターなどの各種画像形成用の着色組成物を提供することができる。更に、該油性染料会合体の使用により、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調(良好な色相)に優れ、取扱性、臭気性、安全性、耐水性、耐光性、環境

中の活性ガス、特にオゾンガスに対する堅牢性等に優れ、高記録濃度・高画質を可能とし、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な着色組成物、前記着色組成物を含み、サーマル、圧電、電界又は音響インクジェット方式に好適であり、ノズル等を用いて印字等を行った際、該ノズル先端で目詰まりを起こすことがなく、紙依存性がなく、任意に選択した紙に

印字した際の発色性・色調（良好な色相）に優れ、かつ耐水性、耐光性、環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対する堅牢性に優れるインクジェット用インク、及び、該インクジェット用インクを用い、高品質の記録が可能なインクジェット記録方法、並びにインクジェット記録画像のオゾンガス褪色改良方法を提供することができる。